

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Nichan MARGOSSIAN

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Licencié ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES POLYURETHANNES A BASE DE TOLUYLENE-2,4-DIISOCYANATE

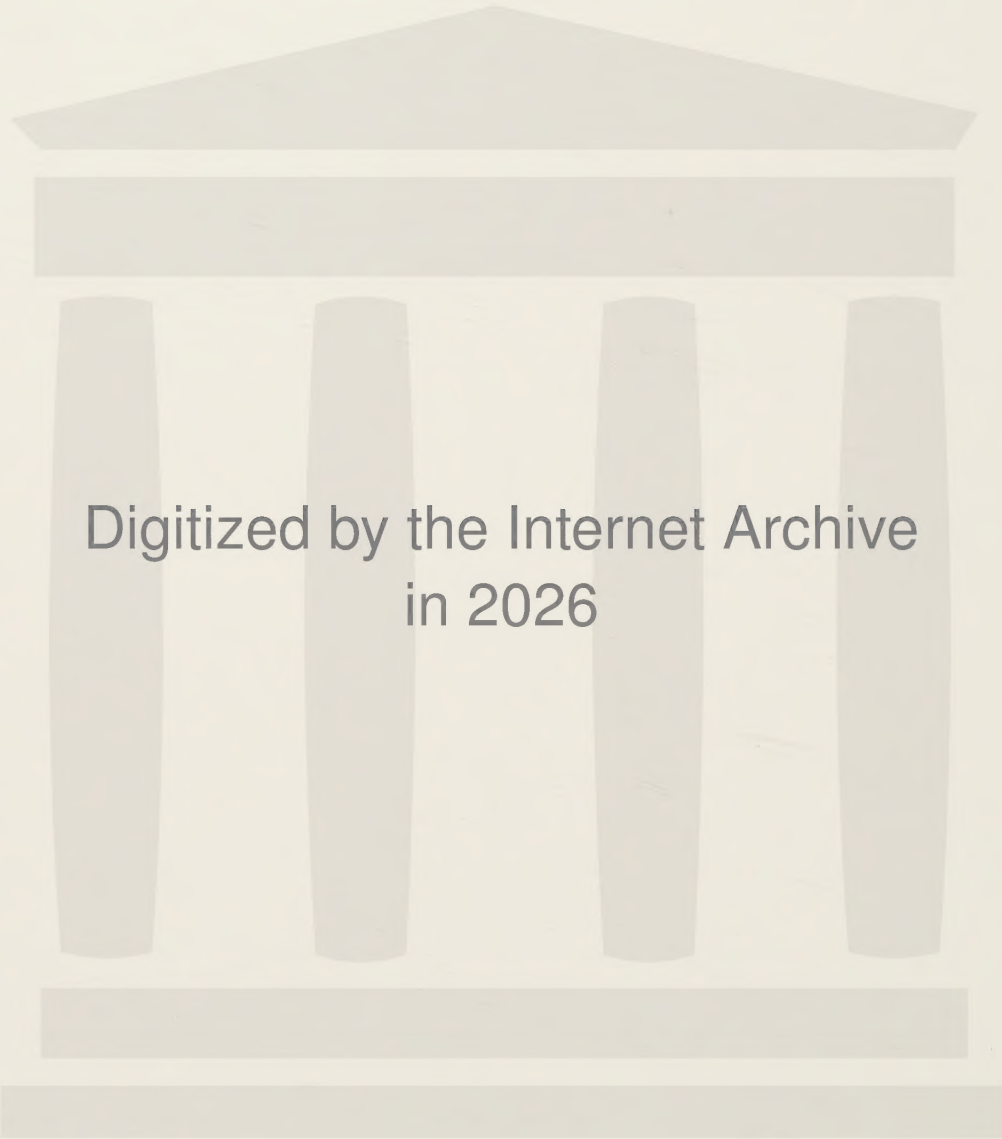
Soutenue publiquement le 12 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

Président : M. J. NEEL

Examineurs : MM. M. FONTANILLE
P. LOCHON

Invité : M. E. QUINOT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555419_0003

11112

11112

11112

11112

11112

11112

11112

11112

11112

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES

A PARTIR DE TOUTES LES ASSOCIATIONS

LOUDART ET CLÉMENT
RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne
Tél. : 52.80.09 NANCY

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Nichan MARGOSSIAN

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Licencié ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES POLYURETHANNES A BASE DE TOLUYLENE-2,4-DIISOCYANATE

Soutenue publiquement le 12 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. NEEL
Examineurs : MM. M. FONTANILLE
P. LOCHON
Invité : M. E. QUINOT

A la mémoire de mon père



Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du Centre de Recherche de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (I.N.R.S.) de VANDOEUVRE-lès-NANCY.

Que la Direction générale de l'I.N.R.S., Monsieur R. BAUDRY, Directeur du Centre de VANDOEUVRE, et Monsieur B. MONCELON, Chef du service de Chimie-Toxicologie, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour m'avoir autorisé et encouragé à préparer ce mémoire dans le cadre de mes activités à l'I.N.R.S.

Je tiens à remercier profondément Monsieur le Professeur J. NEEL pour avoir bien voulu m'honorer de sa confiance en acceptant de présenter, sous sa responsabilité, le présent travail et de présider la commission d'examen.

Monsieur P. LOCHON, Maître de Conférences, m'a permis, par sa compétence et ses nombreux conseils, de mener à bien ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements les plus chaleureux.

Je remercie également Monsieur M. FONTANILLE, Maître de Conférences, et Monsieur E. QUINOT, Sous-Directeur scientifique de l'I.N.R.S., d'avoir bien voulu examiner ce travail, malgré leurs multiples occupations.

Mes remerciements vont également à mes collègues de l'I.N.R.S. et du Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour le concours qu'ils ont apporté à l'élaboration de ce mémoire.

Je voudrais remercier en particulier Monsieur A. ANTOINE, de l'I.N.R.S., dont l'excellente collaboration m'a été très précieuse.

PLAN GENERAL

INTRODUCTION

1ère PARTIE : GENERALITES

- 1.1 Rappel des principales propriétés des produits rencontrés dans l'étude
 - 1.1.1 Généralités et définitions
 - 1.1.2 Les isocyanates
 - 1.1.3 Les polyols
 - 1.1.4 Les uréthannes
 - 1.1.5 Les polyuréthannes
- 1.2 Revue bibliographique sur la dégradation des polyuréthannes
 - 1.2.1 Généralités
 - 1.2.2 Techniques utilisées pour l'étude de la dégradation des polyuréthannes
 - 1.2.3 Dégradation des polymères synthétisés au laboratoire
 - 1.2.4 Dégradation des polymères industriels
 - 1.2.5 Conclusions générales

...

2ème PARTIE : SYNTHÈSE DES POLYURETHANNES

2.1 Généralités

2.2 Méthode de synthèse

2.2.1 Données bibliographiques

2.2.2 Choix de la méthode

2.3 Synthèse des polyuréthannes : expérimentation

2.3.1 Matières premières

2.3.2 Mode opératoire

2.3.3 Fractionnement

2.4 Caractéristiques physico-chimiques des polyuréthannes préparés

2.4.1 Mesure du poids moléculaire $\overline{PM}$

2.4.1.1 Mesures viscosimétriques

2.4.1.2 Mesures par diffusion de la lumière

2.4.1.3 Mesures osmométriques

2.4.2 Mesure du point de fusion

2.4.3 Mesure de la teneur en azote

2.4.4 Spectre d'absorption infra-rouge

2.4.5 Mesure de la cristallinité

2.4.6 Interprétation et discussion des résultats

2.5 Conclusions

3ème PARTIE : DEGRADATION THERMIQUE DES POLYURETHANNES

3.1 Aspect thermodynamique

3.1.1 Thermogravimétrie dynamique

3.1.1.1 Conditions opératoires

3.1.1.2 Résultats expérimentaux

3.1.2 Thermogravimétrie isotherme

3.1.2.1 Conditions opératoires

3.1.2.2 Résultats expérimentaux

3.1.3 Analyse Thermique Différentielle

3.1.3.1 Conditions opératoires

3.1.3.2 Résultats expérimentaux

3.1.4 Energie d'activation et ordre de réaction

3.1.5 Récapitulation des résultats obtenus.

3.2 Aspect chimique

3.2.1 Etude expérimentale avec le Montage A

3.2.1.1 Description de l'appareillage

3.2.1.2 Mode opératoire

3.2.1.3 Composition de la phase gazeuse

3.2.1.4 Composition des goudrons

3.2.1.5 Composition des résidus

3.2.2 Etude expérimentale avec le Montage B

3.2.2.1 Description de l'appareillage

3.2.2.2 Mode opératoire

3.2.2.3 Composition des pyrolysats

3.2.3 Récapitulation rapide des résultats analytiques

4ème PARTIE : DISCUSSION DES RESULTATS

4.1 Processus de dégradation

4.1.1 Dissociation en isocyanate et alcool

4.1.2 Décarboxylation avec formation d'amine secondaire

4.1.3 Décarboxylation avec formation d'amine primaire et d'hydrocarbure éthylénique

4.1.4 Les réactions secondaires

4.1.5 La pyrolyse des polyuréthannes

4.2 Mécanisme de la réaction de dégradation thermique

4.2.1 Mécanisme homolytique

4.2.2 Mécanisme hétérolytique

4.2.3 Mécanisme cyclique

4.2.4 Mécanisme proposé par l'auteur

4.2.5 Conclusions

4.3 Conclusions générales : applications pratiques

I N T R O D U C T I O N

L'étude de la dégradation thermique des polyuréthannes a été entreprise à la suite d'un certain nombre d'accidents survenus dans l'emploi des mousses de polyuréthannes, notamment lorsque ces dernières sont soumises à un chauffage intempestif (découpage au chalumeau, incendies, etc.).

Or, les polyuréthannes, surtout sous forme alvéolaire, sont sensibles à la chaleur et brûlent dans l'air ; leur emploi abusif peut donc être dangereux. Une meilleure connaissance des phénomènes de dégradation ne peut que contribuer à l'amélioration de la prévention des accidents.

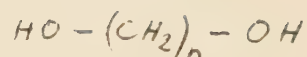
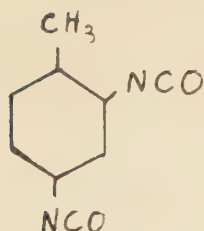
Bien qu'un grand nombre de publications scientifiques et techniques traite de la décomposition thermique des polyuréthannes, aucune d'elles ne nous a paru suffisamment précise, explicite et susceptible de donner une idée exacte tant sur les produits formés que sur le mode et les conditions de la dégradation. Nous avons donc jugé utile de réaliser une étude expérimentale mieux adaptée aux problèmes qui nous préoccupent plus particulièrement.

Le but que nous poursuivons dans ce travail est triple :

- élucider, dans la mesure du possible, les phénomènes qui ont lieu lors de la pyrolyse,
- préciser, avec suffisamment de certitude, la nature des produits formés lors de la dégradation, et plus particulièrement ceux qui présentent un certain degré de toxicité,
- proposer un mécanisme au phénomène de dégradation, mécanisme susceptible d'ouvrir la voie à la recherche de solutions soit pour augmenter la stabilité thermique des polyuréthannes, soit encore pour diminuer la quantité des produits toxiques formés.

CHOIX DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Le travail exposé ci-après concerne la dégradation thermique oxydante ou non des polyuréthannes à base de toluylène-2,4,-diisocyanate et de diols aliphatiques saturés.



$$n = 2, 4, 6, 8 \text{ ou } 10$$

Toluène - 2,4 - Diisocyanate

Diols aliphatiques

Ces produits de base ont été choisis pour les raisons suivantes :

- le toluylène-2,4-diisocyanate ou TDI est l'isocyanate industriel le plus couramment utilisé, surtout dans la fabrication des mousses. De plus, sa structure et sa composition sont bien connues et on le trouve à l'état relativement pur (alors que le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate ou MDI est utilisé à l'état partiellement polymérisé).
- les polyuréthannes industriels sont à base de polyéthers, de polyesters et d'autres polyols ; nous leur avons préféré, pour nos études, des diols aliphatiques simples, d'abord parce qu'ils sont mieux définis et plus faciles à obtenir que les produits industriels, mais aussi parce que la dégradation thermique propre de ces diols est plus simple que celle des autres. En effet, les polyéthers et les polyesters qui se trouvent inclus dans les chaînes polyuréthannes sont susceptibles de se décomposer individuellement lors de la dégradation thermique, et ainsi compliquer considérablement la dégradation propre des polyuréthannes.

D'autre part, et comme on le verra par la suite (1.2.3), la décomposition des polyuréthannes a lieu essentiellement au niveau des groupes uréthannes ; elle dépend davantage de la nature de l'isocyanate que de celle du diol ; cette remarque nous a conduits à donner la préférence à l'emploi d'un isocyanate industriel bien connu tel le toluylène-2,4-diisocyanate combiné à un diol, plutôt que de faire appel à un diol industriel et un diisocyanate plus simple.

- En travaillant avec des diols à nombre de carbone croissant ($n = 2, 4, 6, 8$ et 10), nous avons cherché plus particulièrement à mettre en évidence l'influence de la longueur de la chaîne carbonée du diol et les interactions éventuelles des groupes uréthannes les uns sur les autres.

1ère P A R T I E

GENERALITES

Avant d'aborder l'étude expérimentale proprement dite, nous avons jugé utile de passer rapidement en revue les principales propriétés chimiques des produits intervenant lors de nos expérimentations ; ce rappel a été complété par une revue bibliographique sur la dégradation des polyuréthannes, faisant le point sur l'ensemble des travaux publiés sur ce problème.

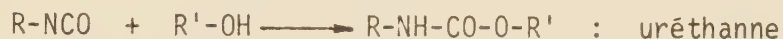
1.1 RAPPEL DES PRINCIPALES PROPRIETES DES PRODUITS RENCONTRES DANS L'ETUDE

1.1.1 Généralités et définitions

Les polyuréthannes sont des macromolécules caractérisées par la répétition du groupement uréthane ou carbamate -NH-CO-O- ; ils diffèrent des polyamides -NH-CO- par la présence d'un pont oxygène supplémentaire -O- entre le groupe carbonyle -CO- et la chaîne carbonée non substituée à l'azote.

...

Les uréthannes ou carbamates $R-NH-CO-O-R'$ sont les esters de l'acide carbamique instable $R-NH-COOH$; ils se préparent principalement par action des isocyanates $R-NCO$ sur des alcools $R'-OH$



Pour l'obtention des polyuréthannes, la voie classique est l'action d'un diisocyanate sur un diol ou un polyol



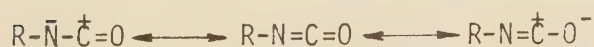
A remarquer qu'il faut, pour une fonction isocyanate $-NCO$, une fonction alcool $-OH$; ce sont les formulations équimoléculaires qui conduisent aux polymères les plus intéressants.

Le comportement des polyuréthannes étant fortement influencé par la nature et la réactivité des produits de départ, nous avons jugé utile de rappeler brièvement les principales propriétés des isocyanates, des diols, des uréthannes et des polyuréthannes, rappel d'autant plus important que certaines réactions décrites sont susceptibles d'intervenir dans les phénomènes de dégradation thermique.

1.1.2. Les isocyanates

Une revue complète des propriétés des différents isocyanates se trouve dans certains ouvrages (1, 2, 3, 4, 5).

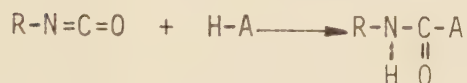
Le groupement isocyanate $-N=C=O$, fortement insaturé est très réactif ; il se représente à l'aide de différentes formes mésomères :



La réaction normale est l'addition sur la liaison $N=C$, le groupement électrophile se fixant sur l'azote et le groupement nucléophile sur le carbone. La réactivité de l'isocyanate augmente avec l'électronégativité du groupe R fixé sur l'azote (par exemple, les isocyanates N - aromatiques sont plus réactifs que les N - aliphatiques).

Des facteurs stériques agissent également sur cette réactivité.

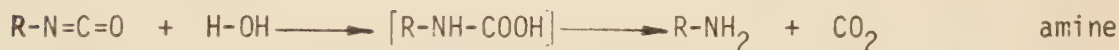
Les isocyanates réagissent pratiquement avec toutes les substances possédant un hydrogène labile ; H se fixe sur l'azote et le reste de la molécule sur le carbone. Le schéma est le suivant :



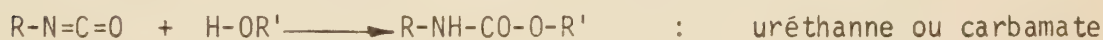
Quelquefois, le produit ainsi obtenu est instable et se décompose pour conduire à d'autres substances plus stables.

Nous donnons ci-dessous une liste des principales réactions chimiques répondant à ce schéma ; à signaler que toutes ces réactions sont catalysées par les acides, les bases et certains composés organométalliques

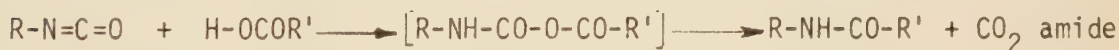
L'eau :



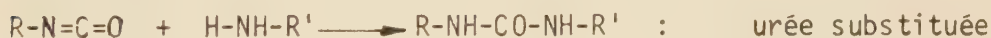
Les alcools :



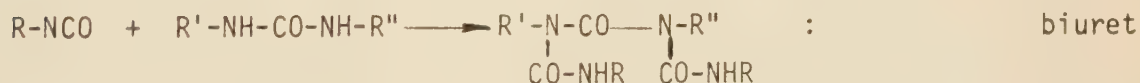
Les acides :



Les amines :



Les urées :



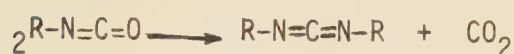
Les uréthannes :



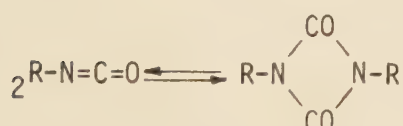
Signalons que les réactions de formation d'allophanates et de biurets sont à la base de certains types de pontages (exceptés ceux obtenus à partir de réactifs tri- ou polyfonctionnels) existant dans les polyuréthannes.

La réaction des isocyanates sur les alcools, à la base de la synthèse des uréthanes et polyuréthanes sera développée un peu plus loin. A côté de ces réactions principales, les isocyanates peuvent conduire, dans certaines conditions particulières, à la formation de composés non saturés ou cycliques (6); Citons :

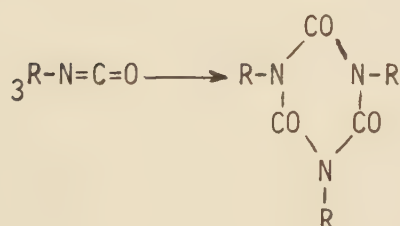
la formation, à chaud, de carbodiimide :



La dimérisation à chaud redonne l'isocyanate :



la trimérisation conduit à un isocyanate trisubstitué, à base de certains polyuréthanes à stabilité thermique élevée :



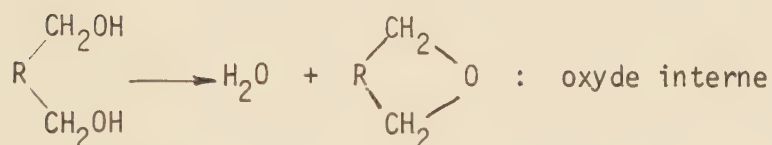
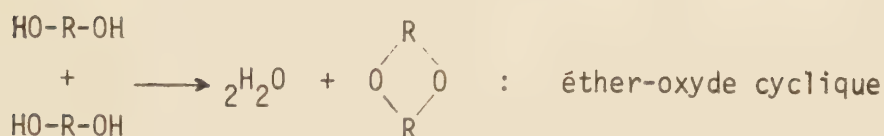
1.1.3. Les polyols (1 pp. 32-54)

Les produits industriels les plus couramment utilisés sont des polyéthers et des polyesters, de poids moléculaires compris entre 1 000 et 5 000, et terminés par des groupes -OH.

L'huile de ricin et certains de ses dérivés, obtenus par pyrolyse ou alcoololyse, sont également employés, surtout dans les vernis et peintures polyuréthanes.

La plupart des propriétés chimiques des diols dépendent de la position relative des deux groupements -OH (7)

- La pyrolyse des diols conduit à une déshydratation avec formation d'éther-oxydes cycliques ou d'oxydes internes

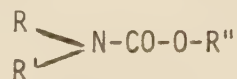


Les diols β peuvent conduire, dans certaines conditions, soit à la formation d'hydrocarbures diéthyléniques, soit à une dissociation avec rupture de la chaîne et formation d'alcools secondaires et d'hydrocarbures éthyléniques (surtout avec les diols secondaires et tertiaires).

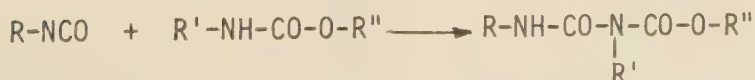
- L'oxydation des diols conduit aux aldéhydes et aux acides simples, doubles ou mixtes. Par contre, la réduction donne des monoalcools et des hydrocarbures saturés.

1.1.4. Les uréthannes (1, 3, 5)

On distingue les uréthannes monosubstitués en N : R-NH-CO-O-R' et les uréthannes disubstitués en N :



- Les uréthannes monosubstitués qui possèdent un H labile, réagissent avec les isocyanates pour donner des allophanates :



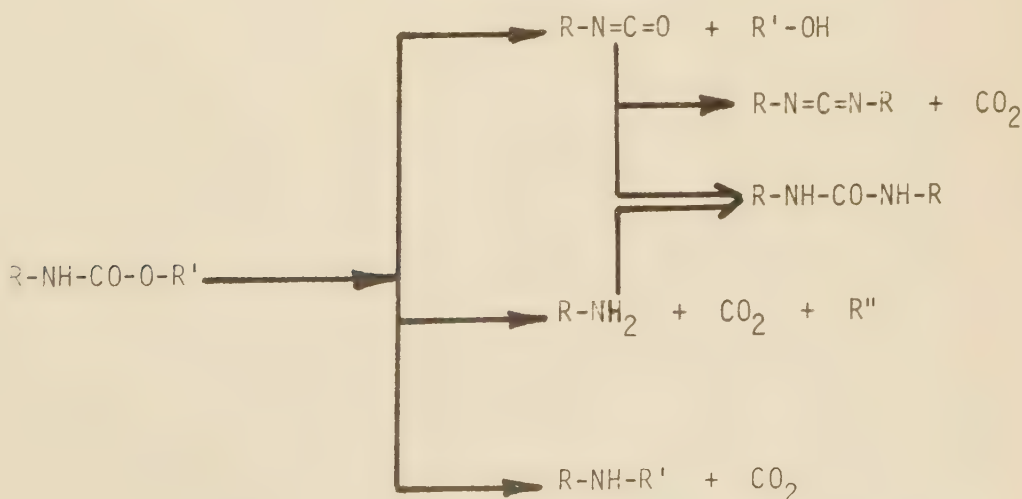
...

- L'hydrolyse des uréthanes est assez lente ; ceci explique la bonne résistance à l'eau de la plupart des polyuréthanes.
- La stabilité thermique des uréthanes intéresse plus particulièrement la dégradation des polyuréthanes. Un certain nombre de travaux sont publiés sur cette question :

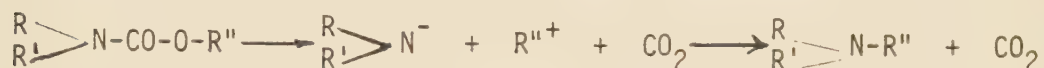
-D'après METAYER (8), la substitution sur l'azote a une grande importance sur la décomposition des uréthanes. Les monosubstitués se dissocient au-delà de 200-230°C, en isocyanate et alcool (avec formation éventuelle d'allopphanate). Les disubstitués sont plus stables car les premiers termes distillent sans décomposition ; à des températures supérieures, il se forme des amines.

-DYER et ses collaborateurs(9, 10, 11) ont étudié la dégradation, sous atmosphère d'azote, de quelques carbamates monosubstitués. Les dicarbamates à base de 4,4'-diphénylméthane-diisocyanate ou MDI se dissocient en isocyanate et alcool, mais il se dégage également du gaz carbonique provenant de la formation de carbodiimide, d'urée (par action de l'isocyanate sur des amines effectivement libérées) et des hydrocarbures éthyléniques. Les résidus sont constitués essentiellement de carbodiimide $R-N=C=N-R$. Dans certaines conditions, on observe la formation d'amines secondaires, mais sans hydrocarbures éthyléniques.

Le schéma suivant résume les résultats et conclusions des auteurs :



FLETCHER, LAKIN et PLANT (12) confirment ces observations en travaillant sur des carbamates complexes à base de carbazole ; pour expliquer la décarboxylation, ils proposent le mécanisme hétérolytique suivant :



MUKAIYAMA et ses collaborateurs (13, 14) ont étudié l'influence des amines et des acides gras sur la dégradation des uréthannes ; ils constatent que la vitesse de dissociation en isocyanate et alcool augmente avec l'acidité de l'acide et la basicité de l'amine ; cette vitesse augmente également par introduction de groupements accepteurs d'électrons (NO_2 , Cl) substitués à l'azote.

BORTNICK et autres (15) préparent des isocyanates par l'action de bases (oxydes et hydroxydes métalliques) sur les carbamates et les urées ; les N- alcoyl carbamates conduisent essentiellement à des isocyanates tertiaires $(\text{R R}' \text{ R}'')\text{C-NCO}$ et secondaires $(\text{RR}')\text{CH-NCO}$.

Le mécanisme de dégradation des uréthannes semble donc être assez complexe et se fait suivant trois processus différents :

- dissociation en isocyanate et alcool,
- décarboxylation avec formation d'amines primaires et d'hydrocarbures oléfiniques,
- décarboxylation avec formation d'amines secondaires.

Les uréthannes N-monosubstitués se décomposent suivant les deux premiers processus ; les N-disubstitués conduisent essentiellement à des amines secondaires. Des réactions secondaires (formation de carbo-diimide, d'urée, etc.) viennent s'ajouter à ces réactions principales.

1.1.5. Les polyuréthannes

Certaines propriétés chimiques des polyuréthannes sont voisines de celles des uréthannes.

Les données sur la dégradation thermique des polyuréthannes sont groupées dans le paragraphe 1.2.

1.2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA DEGRADATION DES POLYURETHANNES

1.2.1. Généralités

Une revue bibliographique relativement complète sur la dégradation thermique des polyuréthannes nous a semblé d'une grande utilité ; elle a précédé l'étude expérimentale.

Ce travail de compilation est le fruit d'une consultation systématique des "CHEMICAL ABSTRACTS", de 1945 (les premiers travaux publiés sur les polyuréthannes en général datent des années d'après-guerre), à fin 1972.

Nous avons consulté également tous les volumes du "Journal of Polymer Science" depuis leur parution en 1947.

Enfin, un certain nombre d'ouvrages traitant des polyuréthannes ou de la dégradation des polymères en général ont été consultés.

Avant de traiter la dégradation thermique proprement dite, nous avons jugé utile de passer en revue les différentes techniques employées par les chercheurs pour l'étude de la pyrolyse de ces polymères.

La décomposition thermique a été exposée en deux parties : travaux sur les polymères synthétisés au laboratoire et travaux sur les polymères industriels.

1.2.2. Techniques utilisées pour l'étude de la dégradation des polyuréthannes

Les différentes techniques expérimentales sont :

- La thermogravimétrie (ATG) ; c'est la méthode d'investigation la plus couramment utilisée. Ce choix s'explique aisément : en effet, la décomposition d'un produit s'accompagne très souvent de variations du poids de l'échantillon (perte de poids) que l'on détecte au moyen de la thermobalance.

Cette technique (16, 17), relativement simple à mettre en oeuvre et d'une interprétation assez facile et précise, donne des renseignements précieux sur le processus et la cinétique de décomposition, sur les températures de début de décomposition ; elle permet également le calcul des énergies d'activation et des ordres de réaction (16, 17, 18, 19).

- L'analyse thermique différentielle (ATD) a été employée en complément de la thermogravimétrie (17, 20, 21, 22, 23). Les renseignements obtenus concernent plus particulièrement les chaleurs de réaction (17), la nature endothermique ou exothermique de ces réactions, ainsi que les énergies d'activation.
- L'évolution d'un certain nombre de propriétés physico-chimiques des polymères en cours de chauffage ou dans le temps (vieillissement), a attiré l'attention de quelques chercheurs qui les ont étudiées, mais les renseignements recueillis restent limités et ne sont vraiment exploitables que conjointement à ceux des autres méthodes.

Dans cette série, signalons, en ce qui concerne la dégradation des polyuréthanes, l'étude des propriétés mécaniques des films (21), le vieillissement et la coloration (21, 24, 25), les modifications de la force de compression sur les mousses (22).

- Une dernière technique, très couramment utilisée, notamment pour l'identification des substances formées par dégradation, consiste à chauffer dans un réacteur, généralement tubulaire, le polymère à étudier ; les gaz et les fumées qui s'en dégagent, ainsi que les goudrons et résidus obtenus sont analysés et les principaux constituants identifiés et même quelquefois dosés par les méthodes analytiques classiques : analyse chimique, chromatographie en phase gazeuse (9, 10, 11, 26, 27, 28, 29, 57), chromatographie sur couche mince (26, 27), spectrophotométrie infra-rouge (9, 10, 11, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33), spectrophotométrie de masse (28, 54, 57), potentiométrie (34, 35).

1.2.3. Dégradation des polymères synthétisés au laboratoire

Les premiers travaux sur la dégradation thermique des polyuréthanes datent des années 1960.

- DYER et OSBORNE (36) étudient le polythiolcarbamate -NH-CO-S- ; les produits de pyrolyse à 300°C sous azote sont constitués essentiellement de gaz carbonique, de sulfure de carbone, de thiols et d'alcools hétérocycliques ; la principale réaction de décomposition est la scission en isocyanate et thiol.

- INGHAM et RAPP (37, 38, 39, 40) étudient la dégradation sous vide ou en atmosphère inerte vers 200°C , des polyuréthanes à base de toluylène-diisocyanate et de polyéthers hydroxylés.

Ils observent d'abord une dépolymérisation, sans grande modification de la distribution moléculaire, suivie d'une scission en diol et diisocyanate. Les réactions secondaires sont la formation de carbodiimide et de gaz carbonique à partir des isocyanates et la formation d'amines secondaires et de gaz carbonique.

- ORLOV et TARAKANOV (34, 35, 41, 42, 43, 44, 45, 46) ont mené une étude intensive sur la dégradation thermique des polyuréthanes à des températures inférieures à 300°C et généralement sous vide.

Ceux à base de toluylène-2,4-diisocyanate (34, 41, 45) et d'éthylène-glycol se décomposent sous vide à partir de 170°C , avec formation de gaz carbonique, d'amines et d'hydrocarbures oléfiniques. L'énergie d'activation diminue lorsque la température augmente.

Les polyuréthanes à base d'hexaméthylène diisocyanate et d'éthylène-glycol (41, 42, 45) se comportent quelque peu différemment. La perte de poids sous vide commence vers 190°C , avec élimination d'alcool et d'isocyanate.

La vitesse de décomposition (35, 45) des polyuréthanes diminue lorsque la chaîne carbonée du diol augmente ; ceux à base d'alcools primaires sont plus stables que ceux à base d'alcools secondaires ; ces derniers se dissocient essentiellement en alcool et isocyanate.

Dans le cas de dégradation thermiques oxydantes (44, 45), il semble que l'oxygène soit absorbé seulement après destruction du groupe uréthane, ce qui laisse supposer une grande stabilité de cette fonction vis-à-vis de l'oxydation.

Enfin, ces mêmes auteurs ont étudié l'influence de quelques catalyseurs classiques sur la stabilité des polyuréthanes (45) ; ceux (tel le d₄-caprilate de diéthyl étain) qui favorisent la scission hydrolytique, facilitent la décomposition des polyuréthanes alors que l'octoate d'étain a une action stabilisante, surtout en présence d'air.

- BEACHELL et NGOC-SON (24, 25) ont étudié la dégradation des polyuréthanes pour expliquer le jaunissement par vieillissement de ces matériaux. Les polymères à base de toluylène-2,4-diisocyanate et d'éthylène-glycol conduisent dès 150-155°C à la formation de gaz carbonique, d'eau, d'oxyde d'éthylène, d'éthylène-glycol, de toluène-diamine et de polyurées. Ils estiment que c'est la présence d'hydrogène labile sur l'azote qui facilite la décomposition car, en le substituant par des groupes méthyl ou phényle, la stabilité du polymère est accrue.

- DYER et HAMMOND (47) confirment l'hypothèse précédente, en étudiant la dégradation des carbamates N-substitués qui se décomposent en amines, hydrocarbures éthyléniques et gaz carbonique.

- SLADE et JENKINS (20) aboutissent aux conclusions suivantes :
Les polyuréthanes à base de toluylène-2,4-diisocyanate se décomposent sous azote vers 260-300°C suivant une réaction exothermique, mais entre 150 et 250°C, on constate par analyse thermique différentielle de petits pics endothermes correspondant à la fusion du polymère.
Les polyuréthanes à base de diphenylméthane-4,4'-diisocyanate sont légèrement plus stables que les précédents.

- REEGEN et FRISCH (21) constatent une augmentation de la stabilité du polymère par introduction de réticulations ou par l'emploi d'isocyanates à haut degré d'aromaticité.

- MILLER (48) parvient aux mêmes conclusions.

- RUMAO et FRISCH (49) étudiant la dégradation thermique de polyuréthanes à base de xylylène diisocyanate à 300° C sous azote, proposent un mécanisme de scission en alcool et isocyanate, ce dernier conduisant à un résidu constitué de polycarbodiimides et de polyurées substitués, le tout fortement réticulé.

- D'après SINGH et WEISSBEIN (50), dans les polyuréthanes réticulés, ce sont les groupes uréthanes qui se décomposent les premiers. Les chaînes de polyester se décomposent ensuite.

1.2.4. Dégradation des Polymères industriels

Il s'agit essentiellement de travaux de dégradation thermique dans l'air de polyuréthanes industriels (mousses) qui renferment, outre le polymère, des catalyseurs (amines, composés organostanneux) et des agents porophores (trichlorofluorométhane, gaz carbonique).

- BACKUS et coll. (30, 31, 32, 33) observent une perte de poids en 2 étapes, la première entre 250 et 400°C, et la deuxième entre 400 et 600°C. Il se forme essentiellement du gaz carbonique, de l'eau, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures éthyléniques et des amines (30, 33). A hautes températures, l'acétaldéhyde et l'acétone sont également détectées. D'une façon générale (30), les polyuréthanes à base d'alcools tertiaires se décomposent plus facilement que ceux à base d'alcools secondaires et ces derniers sont encore moins stables que les polymères obtenus à partir d'alcools primaires. L'emploi d'isocyanates aromatiques polymérisés ou ramifiés et l'augmentation de la densité de réticulations contribuent à la résistance au feu et à la chaleur des polyuréthanes.
- SAYIGH et coll. (51, 52), ainsi que d'autres auteurs (48, 53) confirment les observations précédentes. Les polyuréthanes à base d'alcools ramifiés (51, 52) dégagent, en quantités importantes, des hydrocarbures éthyléniques. D'autre part, les ortho-uréthanes semblent se décomposer plus facilement que les para.

Les travaux suivants concernent plus particulièrement l'identification des produits de dégradation thermique des polyuréthanes.

- HAGEN (26, 27) trouve dans les pyrolysats de mousses polyuréthanes à 530-580°C, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, des amines aromatiques, des aldéhydes, des cétones, des crésols ainsi que des traces de gaz cyanhydrique.
- En travaillant entre 650°C et 1000°C, TAKEUCHI, TSUGE et OKUMOTO (28) identifient des cétones, des esters, des éthers, de l'aniline, du benzonitrile, du phényl isocyanate, du piprole, ainsi que des hydrocarbures aromatiques (benzène et homologues, naphthalène) dont les quantités formées augmentent avec la température.

-BOTT, FIRTH et JONES (29) signalent la présence de gaz ammoniac dans les pyrolysats à 450-500° C.

-Très récemment, CHAIGNEAU et LE MOAN (54) utilisent la spectrophotométrie de masse pour identifier les produits de décomposition des mousses de polyuréthanes à 500° C et en présence d'oxygène. A côté du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone, toujours présents en quantités importantes, ces auteurs observent également la formation d'hydrogène, de méthane et ses homologues supérieurs, des hydrocarbures éthyléniques, du benzène et ses homologues (jusqu'à 3-4 g/100 g de polymère) de gaz cyanhydrique ; ce dernier a déjà été signalé par d'autres auteurs (26, 27, 29, 55, 56, 57, 58).

-Deux publications récentes traitent de la dégradation thermique des polyuréthanes dans une optique proche de la nôtre.

WOLLEY (57) travaille sur des mousses souples à base de toluylène-2,4-diisocyanate, entre 200 et 1 000°C ; il semble que la dégradation se fasse suivant une scission en isocyanate qui se dégage en premier et qui, à son tour se décompose au-delà de 750° C et conduit à des nitriles, pyridine, et gaz cyanhydrique. Les polyols libérés se décomposent entre 300 et 800°C pour donner des hydrocarbures et certains de leurs dérivés oxygénés.

NAPIER et WONG (58), eux, travaillent sur des mousses ignifugées phosphochlorées entre 220 et 400°C ; ils confirment la plupart des substances identifiées par WOOLLEY (57) avec, en plus, la présence de produits phosphorés et chlorés dans les pyrolysats.

1.2.5. Conclusions générales

Malgré des résultats quelque peu divergents, il semble que la dégradation thermique des polyuréthanes, proche de celle des uréthanes ou carbamates, se fait principalement sur le groupe uréthane -NH-CO-O- suivant trois processus différents :

- scission du groupe uréthane en isocyanate et alcool :



- décarboxylation avec formation d'une amine secondaire :



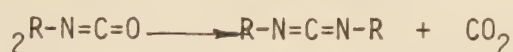
- décarboxylation avec formation d'une amine primaire et d'un hydrocarbure éthylénique :



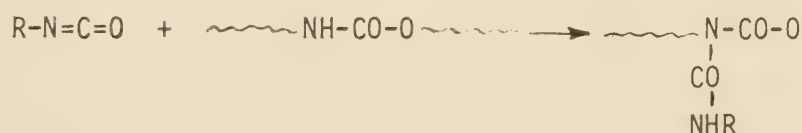
Ces réactions de base sont accompagnées de réactions secondaires dues aux produits formés et qui sont fonction des conditions opératoires (nature de l'atmosphère et température de dégradation).

Le processus le plus couramment admis est la scission en isocyanate et alcool, avec des réactions secondaires données par les isocyanates :

- la formation de carbodiimide :



- et la formation d'allophanates :



Les isocyanates conduisent également à la formation de nitriles et de gaz cyanhydrique et les alcools à des hydrocarbures saturés ou non.

La décomposition thermique des groupes uréthannes précède la dégradation oxydante.

sont

Ces travaux et les résultats, dont certains/très intéressants, ne permettent cependant pas de proposer un processus déterminé pour expliquer la décomposition des polyuréthannes ; la plupart des auteurs admettent la possibilité d'avoir simultanément les trois mécanismes de dégradation ; d'autre part, le type de dégradation semble dépendre également de la nature des polyuréthannes, de leur mode de synthèse et des conditions opératoires de la pyrolyse.

L'un des buts que nous nous proposons dans cette étude, c'est d'apporter un peu plus de précisions et de certitudes à l'ensemble de ces résultats.

IIème P A R T I E

SYNTHESE DES POLYURETHANNES

2.1. GENERALITES

Pour mener à bien l'étude de la dégradation thermique des polyuréthannes, telle qu'elle a été définie dans la 1ère partie, il faut disposer d'un certain nombre d'échantillons de polymères, obtenus à partir de toluylène-2,4-diisocyanate et de diols aliphatiques saturés.

Pour se les procurer, il existe deux possibilités :

- faire la synthèse de ces polymères au laboratoire
- s'adresser aux fabricants de polyuréthannes, d'isocyanates ou de diols pour obtenir les échantillons souhaités.

Cette deuxième voie présente deux inconvénients majeurs :

- d'une part, la difficulté de se procurer des échantillons relativement purs ;
- d'autre part, une mauvaise connaissance des conditions opératoires, car, de l'avis de certains, la façon dont les polymères sont préparés influe sur le processus de dégradation.

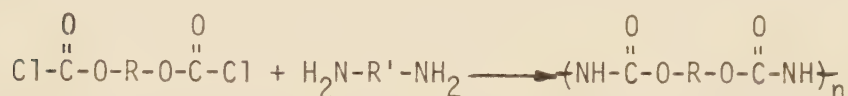
C'est donc la synthèse au laboratoire des polyuréthannes, qui a été retenue, comme source d'échantillons.

2.2. METHODE DE SYNTHESE

2.2.1 Données bibliographiques

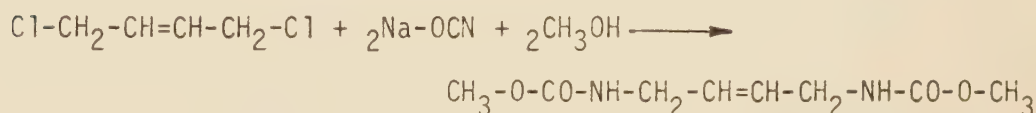
Plusieurs méthodes sont proposées pour la synthèse des polyuréthannes (1) :

- Action de bichloroformiates sur les diamines (59,60) (polycondensation interfaciale)



La réaction se fait dans du chloroforme, vers 30°C, en présence d'un excès de diamine, les polymères obtenus ont un PM élevé.

- Action du cyanate de sodium sur le 1,4-dichloro-2-butène suivi d'une réduction (61)



Le polyuréthane non saturé est obtenu par chauffage du mélange vers 95 - 120° C pendant 10-20 heures ; il est ensuite hydrogéné à la température ambiante, dans du méthanol en présence de palladium.

- Action d'un diisocyanate sur un diol (1) :



c'est la méthode classique pour préparer les polyuréthannes.

La réaction est conduite de deux façons différentes :

- polymérisation en bloc en milieu anhydre ou dans un solvant (62, 37, 39) vers 60° C, sous vide et en présence d'acétylacétone ferrique comme catalyseur.

Pour une durée de réaction de 50 heures, on obtient des PM très élevés, de l'ordre de 30 000 à 70 000.

...

- polymérisation en solution vers 110 - 140°C pendant 1 - 2 heures, (63, 64, 65) en absence de catalyseurs; suivant la nature du solvant, le polymère précipite ou bien reste en solution.

2.2.2 Choix de la méthode

Pour notre étude, nous avons choisi la réaction diisocyanate + diol en solution, suivant les indications fournies par LYMAN (63). Ce choix a été motivé par les raisons suivantes :

- cette méthode correspond à la fabrication industrielle des polyuréthannes; sa mise en oeuvre est assez simple.
- absence de catalyseurs susceptibles de s'éliminer difficilement et dont la présence à l'état de traces dans le polymère peut influencer sur la marche de la décomposition.
- la réaction est rapide (1-2 heures) et se fait à des températures pas trop élevées.
- d'après LYMAN (63), cette méthode donne des polymères purs à PM relativement élevé; les réactions secondaires, telles les dimérisations et trimérisations des diisocyanates, la formation d'allophanates (responsables des réticulations) restent insignifiantes.

2.3. SYNTHESE DES POLYURETHANNES : expérimentation

2.3.1 Matières premières :

Compte-tenu de la grande réactivité des isocyanates (1) vis à vis de l'eau, il est indispensable de travailler en milieu anhydre, en absence de toute trace d'humidité.

Le solvant utilisé est du DMSO (diméthylsulfoxyde), préalablement distillé sous vide et conservé dans un dessiccateur. On utilise également du benzène distillé et conservé sur du sodium.

Le diisocyanate de départ est du toluène-diisocyanate TDI 80/20 de chez FLUKA; il s'agit d'un mélange d'isomères, (correspondant au produit industriel le plus couramment employé) : 80 % de toluène-2,4-diisocyanate et 20 % de toluène-2,6-diisocyanate. A basse température, l'isomère 2,4 cristallise (point de congélation voisin de 20°C), tandis que l'isomère 2,6 reste liquide. Compte-tenu de la différence de réactivité des deux isomères, nous avons effectué une séparation sommaire des deux produits. Le mélange a été refroidi vers -5°C et la phase liquide est séparée de la phase solide, très riche en isomère 2,4. Après cette séparation, la phase solide est distillée sous vide (20 mm Hg) vers 150 - 160°C; le produit recueilli est un liquide incolore; il est conservé au frais, à l'abri de la lumière et de l'humidité (récipient placé dans un dessiccateur).

Les cinq diols utilisés sont :

l'éthylène glycol (ou 1,2-éthane diol) de RIEDEL DE HAEN (qualité chromatographie)

1,4-Butane diol de FLUKA (puriss.)	Eb : 120 - 122°C
1,6-Hexane diol de FLUKA (puriss.)	Eb : 41 - 43°C
1,8-Octane diol de FLUKA (purum)	Fu : 58 - 60°C
1,10-Décane diol de FLUKA (purum)	Fu : 71 - 73°C

il s'agit de diols très purs (> 99 %) (qualité la plus pure existant chez FLUKA); ils ont été utilisés tels quels. Les flacons sont conservés à l'abri de l'humidité et à l'obscurité.

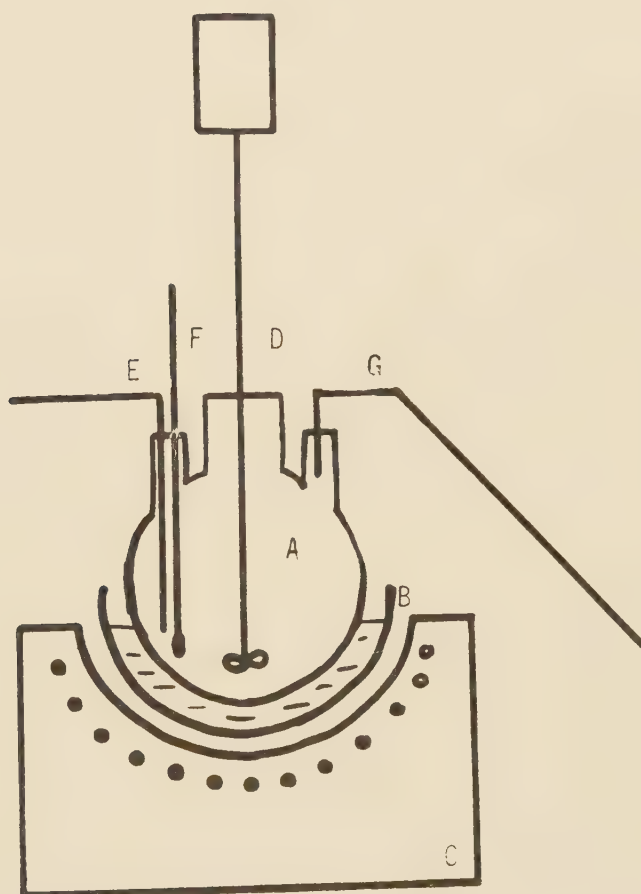
2.3.2 Mode opératoire

On travaille dans un ballon pyrex tricol de 500 ml équipé d'un agitateur d'un thermomètre et d'une colonne réfrigérante descendante, chauffé au bain d'huile. Un courant d'azote sec barbote dans le ballon. (voir Fig. 1)

On charge le ballon par 100 ml de DMSO, 10 ml de benzène et 1/5 de mole du diol; ce mélange est chauffé sous agitation vers 80 - 85°C pour éliminer le benzène, ce dernier entraînant avec lui l'humidité résiduelle éventuellement présente.

Après refroidissement vers 50-60°C, on ajoute 34,8 g de TDI (1/5 de mole)

FIG. 1 - SCHEMA DE L'APPAREILLAGE POUR LA SYNTHÈSE DES POLYURETHANNES



- A - Réacteur
- B - Bain d'huile
- C - Chauffe-ballon électrique
- D - Moteur électrique pour agitation
- E - Arrivée du courant d'azote
- F - Thermomètre
- G - Réfrigérant pour récupérer les produits volatils.

et 10 ml de benzène.

Il y a réaction exothermique; la température monte jusqu'à 120 - 130°C et le benzène est éliminé. On refroidi le mélange et on laisse la réaction se faire à 100°C.

Au bout d'une heure de réaction à 100°C, le mélange est refroidi vers 40 - 50°C (pour les polymères à base d'hexane-diol, octane-diol et décane-diol, on ajoute, en fin d'opération, 100 ml de DMSO, ceci afin de fluidifier le contenu du ballon; en effet, on a constaté qu'à partir de l'hexane-diol, la précipitation est difficile à cause de la viscosité de la solution (blocs ou filaments durcis en surface, mais à coeur, polymère en solution) d'où la nécessité de diluer pour fluidifier ces solutions). Le mélange est versé dans un erlen de 3000 ml, contenant environ 2000 ml d'eau permutée maintenue sous agitation, le polymère précipite soit en blocs, soit sous forme de filaments, le DMSO se dissout dans l'eau. Le précipité est filtré, séché une nuit à l'air libre, puis déchiqueté dans un moulin à café, lavé à nouveau avec de l'eau puis séché; cette opération est répétée 3-4 fois jusqu'à obtention d'une poudre grossière blanche, à forte odeur de DMSO, même après plusieurs jours de séchage à l'air libre (un séchage prolongé en étuve à chaud n'est pas très indiqué, car le polyuréthane peut subir une dégradation oxydante partielle).

Le tableau I résume les principales données intéressant la synthèse
(voir page 27)

2.3.3 Fractionnement :

Les échantillons de polyuréthane obtenus comme ci-dessus sont relativement polydispersés; or, cette polydispersité pourrait avoir une influence sur la marche de la dégradation (les molécules les plus petites se décomposent les premiers et peuvent avoir une influence catalytique sur la dégradation des autres). D'où la nécessité de fractionner les polymères synthétisés.

Le polyuréthane en poudre a été soumis à un fractionnement suivant la méthode ci-après : le polymère est traité par un mélange solvant (DMSO) + non solvant (eau) de plus en plus pauvre en eau; les mélanges riches en eau ne dissolvent que les polymères de bas PM, alors que ceux riches en DMSO dissolvent les PM élevés.

TABLEAU I

Référence échantillon	T D I (en g)	DIOL (en g)	D M S O initial (en ml)	DMSO ajouté à la fin (en ml)	T° Maxi. atteinte	T° de travail (1 h)	APRES FRACTIONNEMENT		
							Quantités obtenues (en g)	Rendement (en %)	Nombre de fractions
T ₂	34,8	Ethane diol 12,4	100	-	130° C	100°C	33	70	3
T ₄	34,8	Butane diol 18	112	-	110° C	100°C	41,7	79	5
T ₆	34,8	Hexane diol 23,6	124	100	100° C	100°C	44,2	75,5	4
T ₈	34,8	Octane diol 29,2	135	100	100° C	100°C	29,5	46	3
T ₁₀	34,8	Decane diol 34,8	147,5	100	100° C	100°C	43	62	3

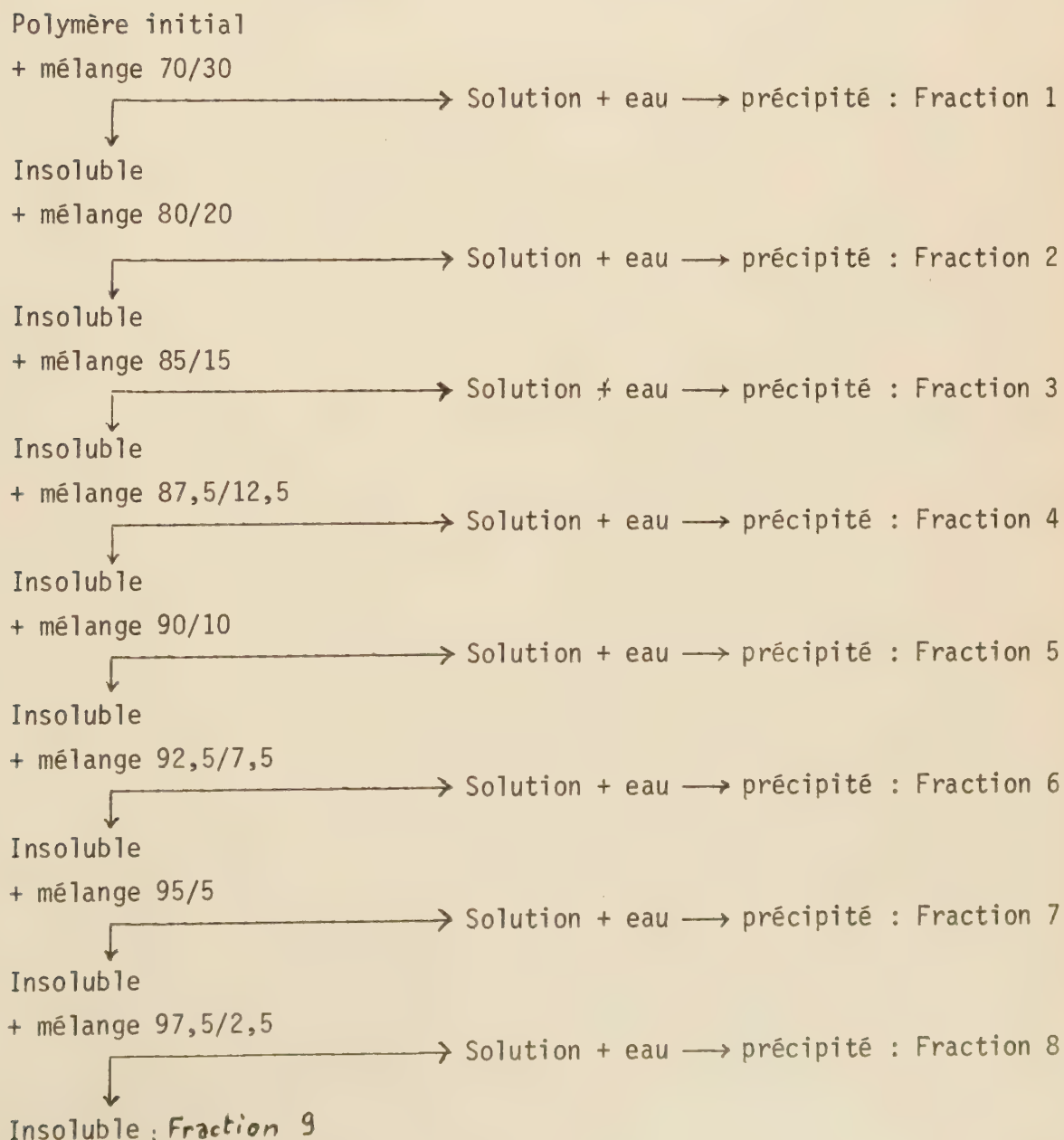
TABLEAU II

FRACTIONS ECHANTILLONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Fractions retenues pour les essais
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	
T ₂	0,406	6,02	24,50	-	-	-	-	-	-	T _{2,2} et T _{2,3}
T ₄	0,050	0,195	12,440	2,54	23,10	-	-	-	-	T _{4,3} et T _{4,5}
T ₆	-	-	0,020	-	8,210	-	12,28	-	0,86	T _{6,5} et T _{6,7}
T ₈	-	-	-	-	0,430	1,50	18,5	-	-	T _{8,6} et T _{8,7}
T ₁₀	-	-	-	-	-	0,3	9,6	21	-	T _{10,7} et T _{10,8}

Dans le tableau II, nous avons groupé les quantités des différentes fractions obtenues.

Le rapport pondéral : mélange/polymère à fractionner est de 10; la durée de chaque dissolution est de 1 heure sous agitation. Le polymère dissout est précipité en versant la solution dans un excès d'eau, le produit granuleux blanc ainsi obtenu est lavé à plusieurs reprises, déchiqueté pour le réduire en morceaux de plus en plus petits, relavé et séché jusqu'à obtention d'une poudre plus ou moins grossière, blanche, sans odeur de DMSO, Un dernier lavage rapide à l'acétone suivi de séchage sous vide puis à l'air libre pendant plusieurs jours donne des échantillons de polyuréthanes exempts de DMSO et contenant juste quelques % d'humidité.

SCHEMA DE FRACTIONNEMENT



2.4. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES POLYURETHANNES PREPARES

Pour mieux connaître les polyuréthannes synthétisés au laboratoire à partir de toluylène-2,4-diisocyanate et de diols aliphatiques saturés, nous avons mesuré les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons obtenus après fractionnement.

2.4.1. Mesure du poids moléculaire $\overline{PM}$

Le poids moléculaire (moyen en nombre $\overline{PM}_n$ et moyen en poids $\overline{PM}_w$) des différents échantillons de polyuréthane a été mesuré par trois techniques classiques : la viscosimétrie, la diffusion de la lumière et l'osmométrie.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

2.4.1.1. Mesures viscosimétriques

Ces mesures ont été faites avec des viscosimètres UBBELOHDE à $25^\circ \text{C} \pm 0,2^\circ \text{C}$, sur des solutions de polymère dans de la diméthylformamide (DMF) anhydre, aux trois concentrations : 1 g/100 ml, 0,5 g/100 ml et 0,2 g/100 ml.

En travaillant dans des conditions analogues, BEACHELL et PETERSON (66) ont calculé les constantes de l'équation de MARK-HOUWINK ; ils proposent la formule

$$[\eta] = 3,64 \cdot 10^{-4} \overline{PM}_w^{0,71}$$

$[\eta]$ étant la viscosité intrinsèque.

2.4.1.2. Mesures par diffusion de la lumière

Comme on se trouve dans un domaine de poids moléculaires (entre 10 000 et 20 000 par viscosimétrie) où cette technique manque de précision, nous avons juste réalisé quelques mesures avec un photo-gonio-diffusomètre SOFICA type 42 000, sur des solutions de polymère dans du dioxanne, à 8 mg/ml.

Les poids moléculaires moyens en poids ont été calculés par la méthode de ZIMM.

2.4.1.3. Mesures osmométriques

L'appareil utilisé est un osmomètre à membrane KNAUER avec membrane semi-perméable fine en cellulose régénérée. Le solvant est du tétrahydrofurane (THF) fraîchement distillé. Les mesures ont été faites à 25°C sur des solutions de polyuréthane dans du THF, à des concentrations de 2 g/100 ml, 1 g/100 ml et 0,5 g/100 ml.

Les poids moléculaires moyens en nombre $\overline{PMn}$ sont donnés par la formule

$$\overline{PMn} = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{C}\right)_{C \rightarrow 0}^d}$$

2.4.2. Mesure du point de fusion

Les températures de début de collage (température de ramollissement) et celle de fusion des différents échantillons obtenus ont été mesurées sur un banc KOFLER. Tous les polyuréthanes testés sont fusibles, mais la fusion n'est pas franche.

Ces valeurs sont groupées dans le tableau III et les courbes de fusion sur la Fig. 2

2.4.3. Mesure de la teneur en azote

La détermination de la teneur en azote des polyuréthanes a été faite par la méthode de KJELDAHL (appareil semi-micro), sur des échantillons de 10 mg.

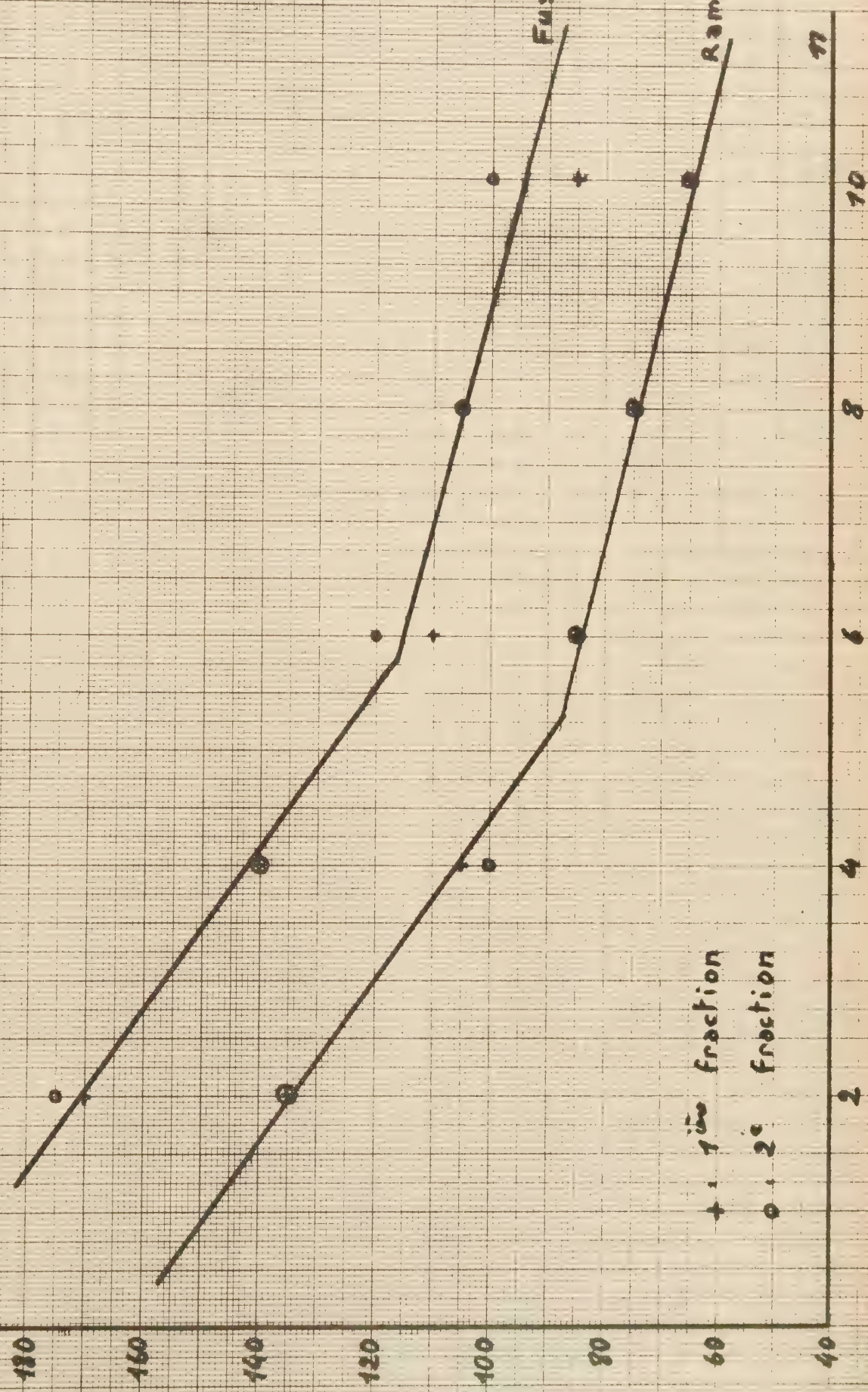
Les résultats obtenus, ainsi que les teneurs en azote théorique (calculées en supposant les chaînes macromoléculaires linéaires, sans ramifications ou réticulations, et constituées exclusivement de groupes uréthane -NH-CO-O- séparés par les chaînes méthyléniques des diols, et par les noyaux aromatiques du toluylène-2,4-diisocyanate) sont enregistrés sur le tableau III.

T A B L E A U I I I

ECHANTILLONS		VISCOSITE		DIFFUSION DE LA LUMIERE PMw	OSMOMETRIE PMn	FUSION °C		% AZOTE	
Type	Fraction	$[\eta] \times 10^2$	PMw			Début Collage	Début Fusion	Théorique	Mesurée
T ₂	T _{2,2}	27,0	11.400	-	-	135	170	11,86	10,8
	T _{2,3}	27,5	11.700	-	36.000	135	175	11,86	11,1
T ₄	T _{4,3}	25,5	10.200	19.000	25.400	105	140	10,6	9,9
	T _{4,3}	38	18.300	22.000	27.100	100	140	10,6	9,55
T ₆	T _{6,5}	25,6	10.300	-	13.500	85	110	9,6	9,25
	T _{6,7}	32,5	15.200	-	14.600	85	120	9,6	9,0
T ₈	T _{8,6}	26	10.600	10.000	11.800	75	105	8,75	8,1
	T _{8,7}	30,8	14.100	19.000	14.200	75	105	8,75	7,95
T ₁₀	T _{10,7}	31,0	14.900	-	11.700	65	85	8,05	7,3
	T _{10,8}	41,0	19.900	-	16.200	65	100	8,05	7,2

FIG. 2
TEMPÉRATURES de RAMOLLISSEMENT
et de FUSION

T°C



+ : 1^{re} fraction
o : 2^e fraction

Fusion

Ramollissement

2.4.4. Spectre d'absorption infra-rouge

Les spectres I.R des polyuréthannes ont été tracés sur un spectrophotomètre I.R PERKIN-ELMER 621, entre 4000 et 600 cm^{-1} ; on a déposé un film de polymère sur une fenêtre NaCl, par évaporation de la solution dans du tétrahydrofuranne.

Les spectres enregistrés se trouvent sur les Fig. 3 à 7.

Les principales bandes caractéristiques des polyuréthannes sont :

A : 2900 - 3000 cm^{-1}	:	bandes $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
B : 1710 - 1730 cm^{-1}	:	bandes $-\text{CO}-$
C : 1600 - 1620 cm^{-1}	:	bande de noyaux aromatiques
D : 1530 - 1540 cm^{-1}	:	bande $-\text{NH}-$
E : 1220 - 1230 cm^{-1}	:	bande $\text{C}-\text{O}-$
F : 1070 cm^{-1}	:	bande $\text{C}-\text{O}-$

2.4.5. Mesure de la cristallinité

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur l'appareil THETA 60 (CGR), équipé d'un tube anti-cathode en cuivre alimenté sous 45 KV, par réflexion sur la poudre de polyuréthane. Les diagrammes sont groupés sur la Fig. 8.

2.4.6. Interprétation et discussion des résultats

Le tableau III et les Fig. 2 à 8 groupent les principales caractéristiques mesurées des échantillons préparés au laboratoire.

Les observations suivantes sont à noter :

- Les différents échantillons obtenus après fractionnement ont des poids moléculaires moyens en poids $\overline{\text{PM}}_w$ compris entre 10 000 et 20 000 et des poids moléculaires moyens en nombre $\overline{\text{PM}}_n$ compris entre 10 000 et 36 000. Les valeurs très élevées de $\overline{\text{PM}}_n$ obtenues par osmométrie sont, à notre avis, entachées d'erreurs ; en effet, les membranes disponibles laissent passer les molécules de faible poids moléculaire et ne retiennent que celles à haut poids moléculaire, d'où des valeurs de $\overline{\text{PM}}_n$ élevées

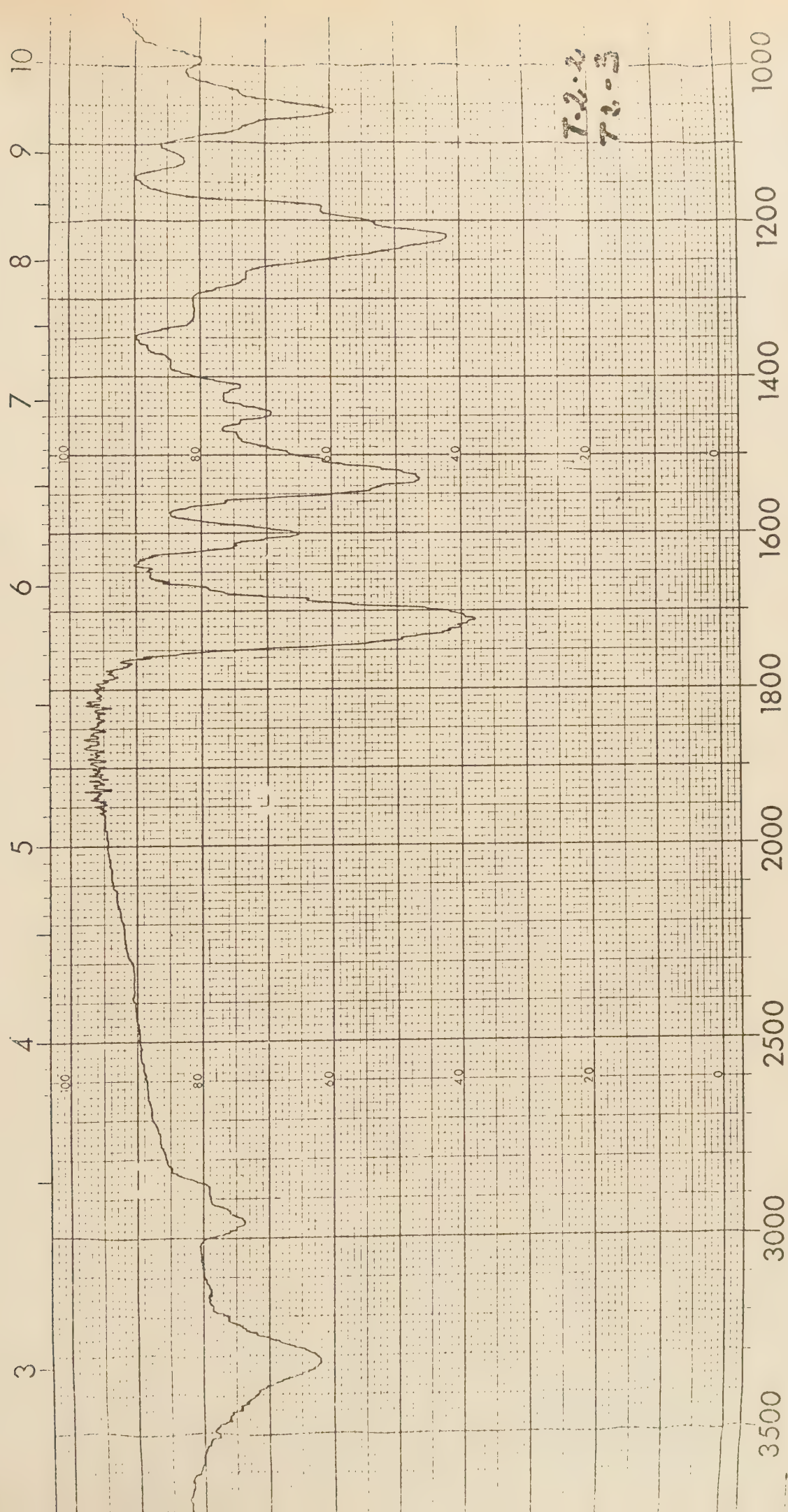


FIG. 3 SPECTRE IR des POLYURETHANES à base d'ETHYLENE-GLYCOL

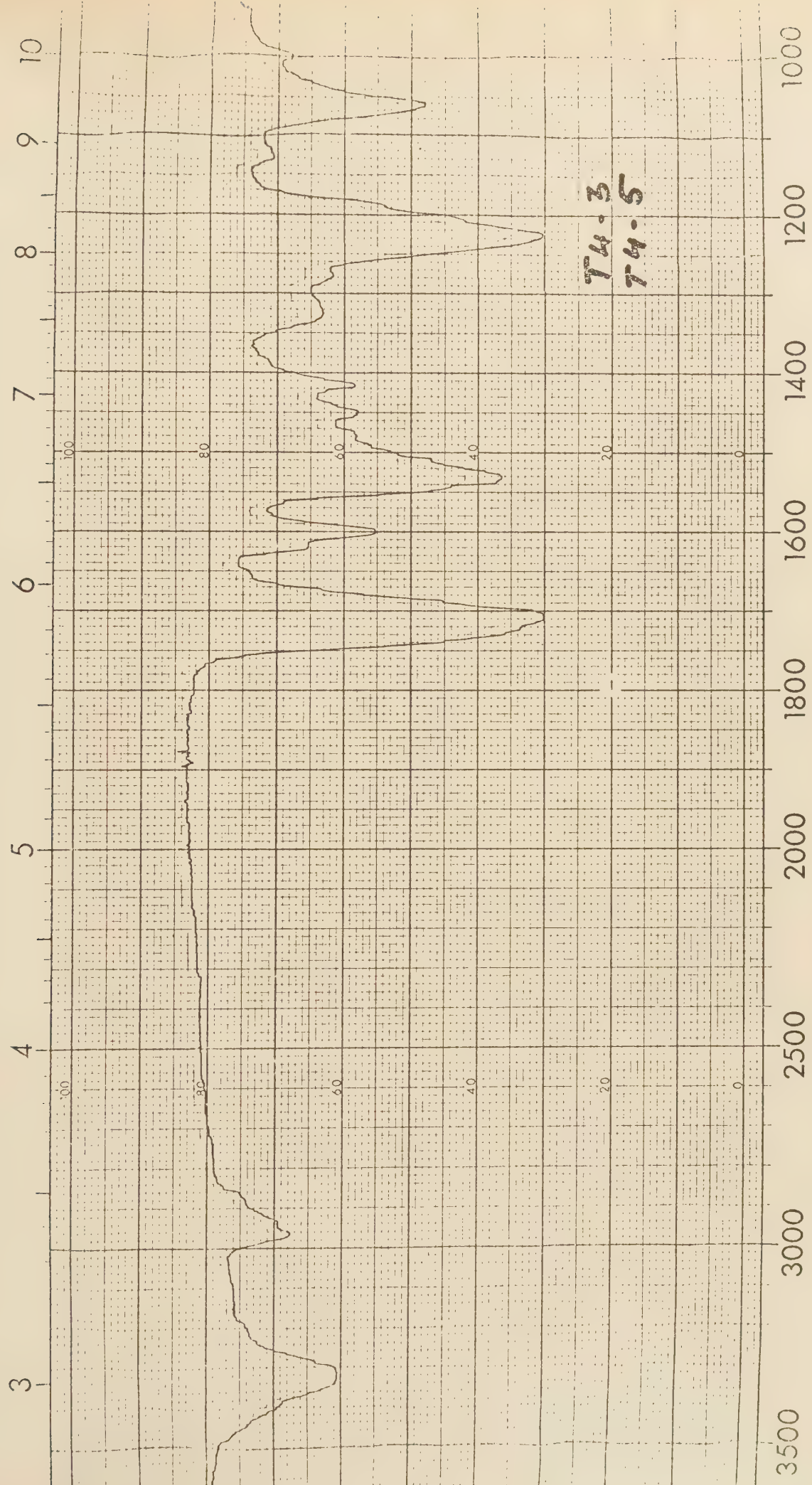


FIG. 4 SPECTRE IR des POLYURETHANES à base de BUTANE-1,4-DIOL

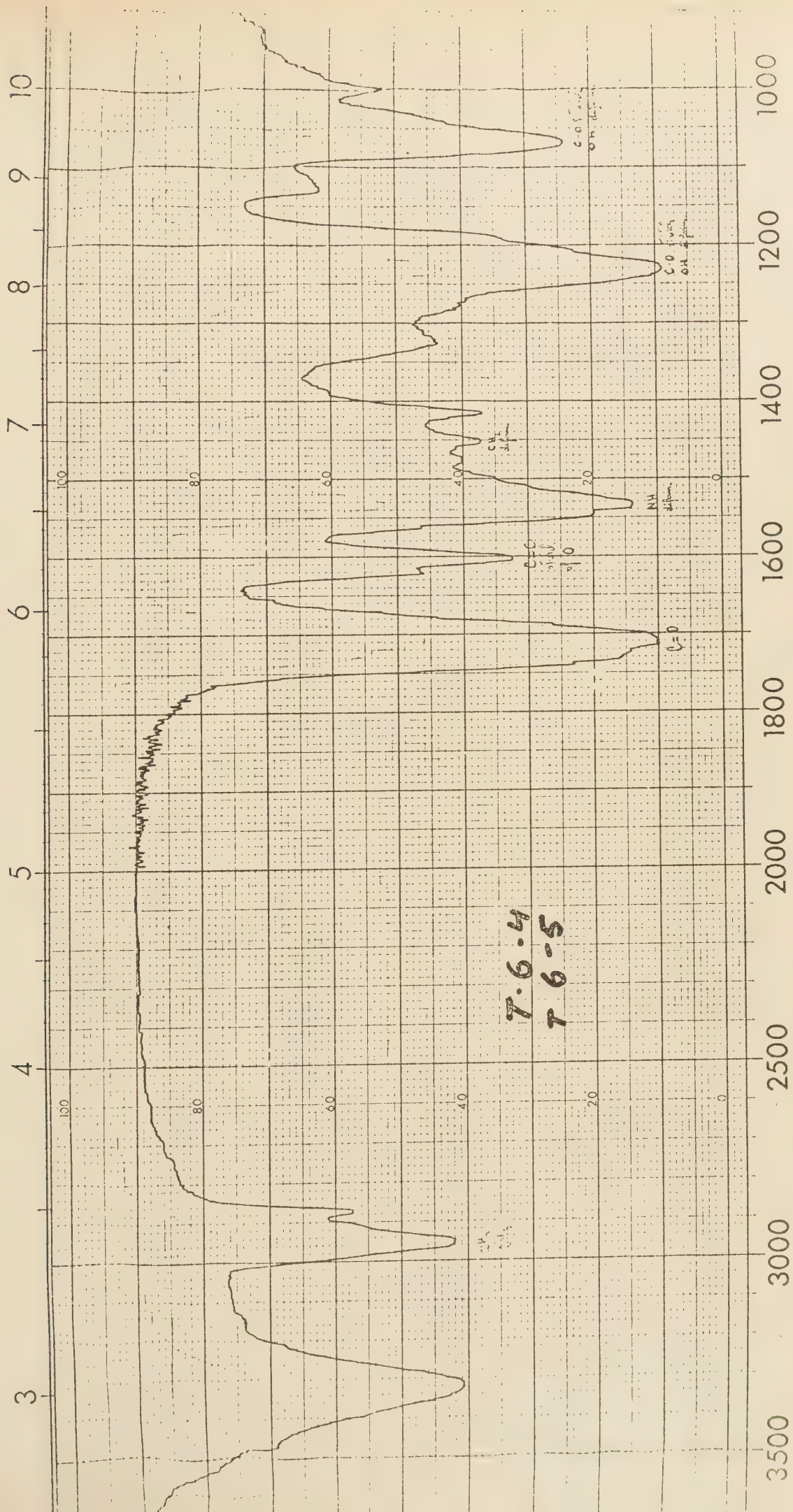


FIG. 5 SPECTRE IR des POLYURETHANES à base d'HEXANE-1,6,- DIOL

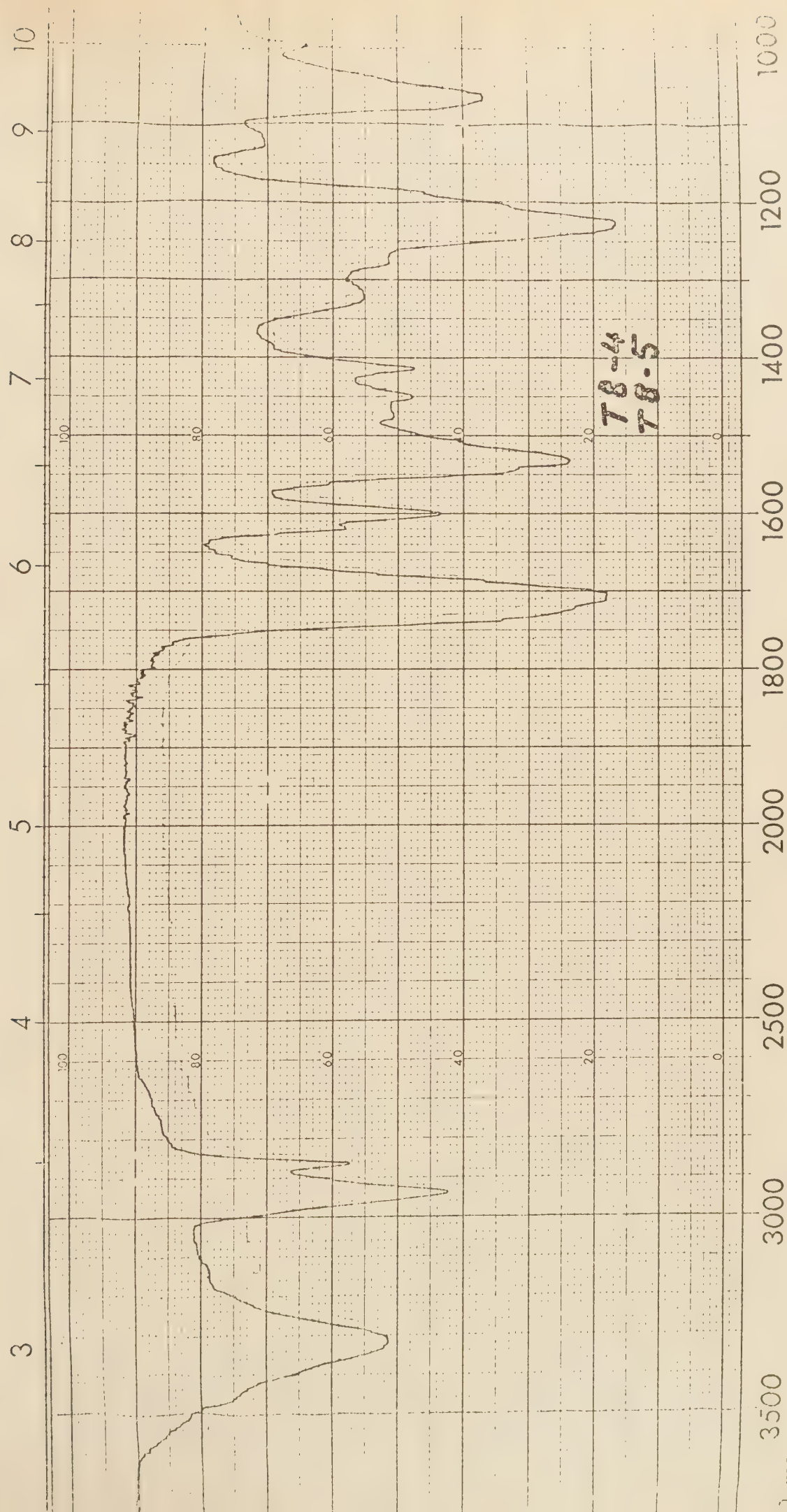


FIG. 6 SPECTRE IR des POLYURETHANES à base d'OCTANE-1,8-DIOL

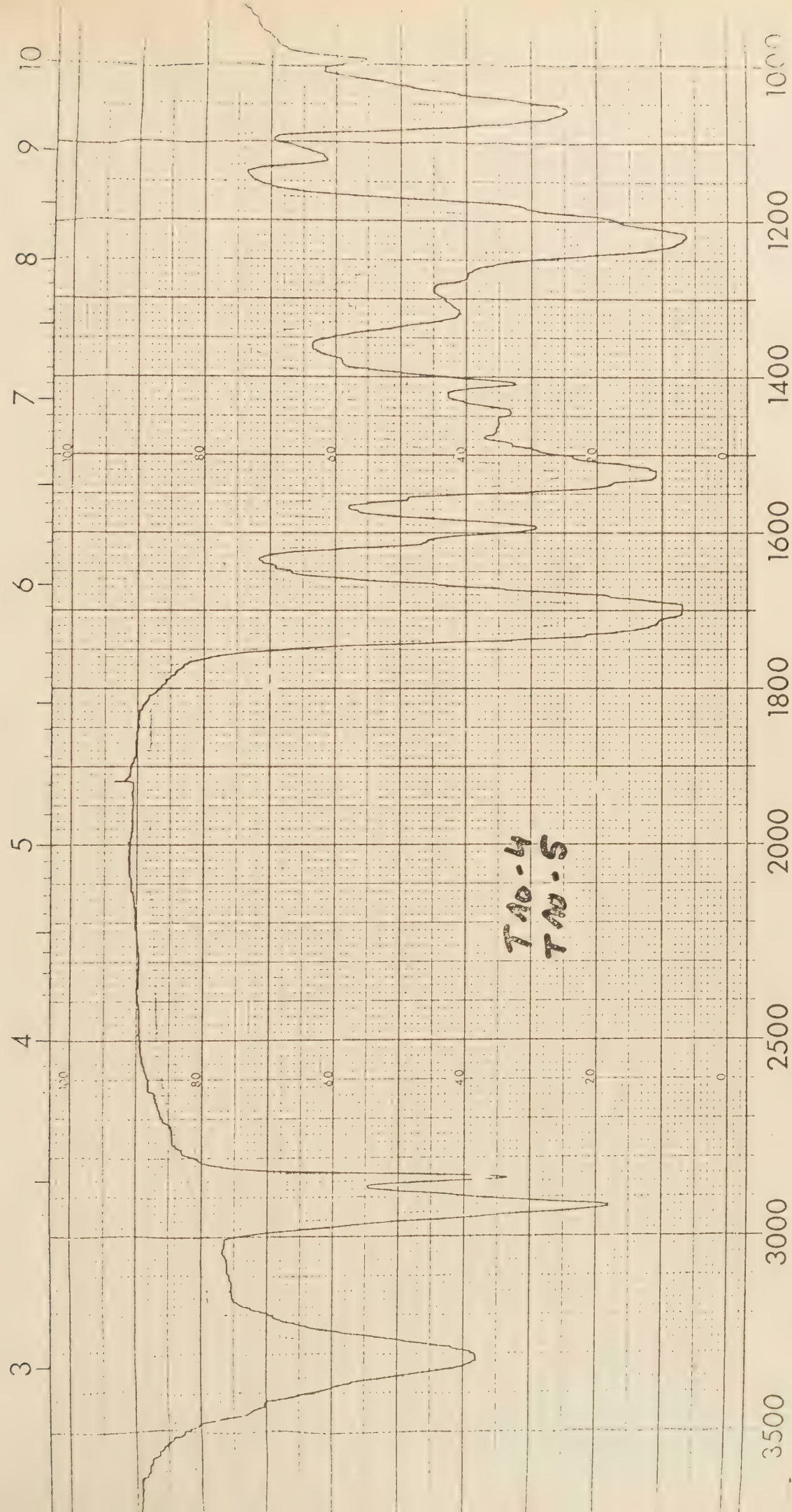
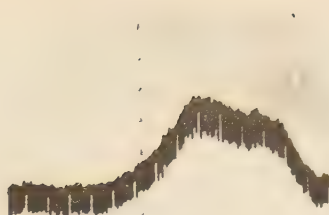


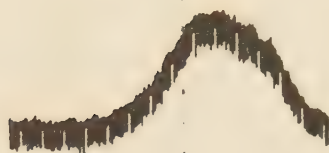
FIG. 7 SPECTRE IR des POLYURETHANES à base de DECANE-1,10-DIOL

FIG. 8

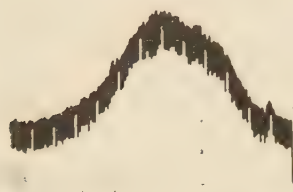
DIAGRAMMES de
RAYONS X des
POLYURETHANNES
SYNTHETISES



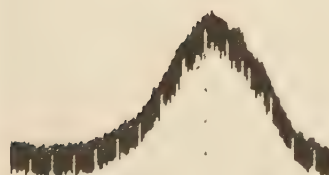
T4



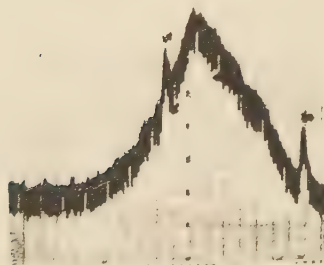
T6



T8



T10



Les teneurs en azote trouvées pour chacun des échantillons sont très proches de celles calculées théoriquement. On peut en déduire que la présence de groupes allophanates ou biurets est peu probable. En effet, la présence de ces groupes augmenterait la teneur en azote des polyuréthannes, alors que les résultats expérimentaux sont plutôt légèrement inférieurs aux valeurs théoriques ; ainsi, par exemple, dans le cas de polyuréthannes à base d'éthylène-glycol, et en supposant un groupe allophanate pour deux groupes uréthannes, la teneur en azote serait de 13 %, donc très nettement supérieure aux 10,8 % et 11,1 % trouvés expérimentalement ; l'écart pour les groupes biurets serait encore plus grand.

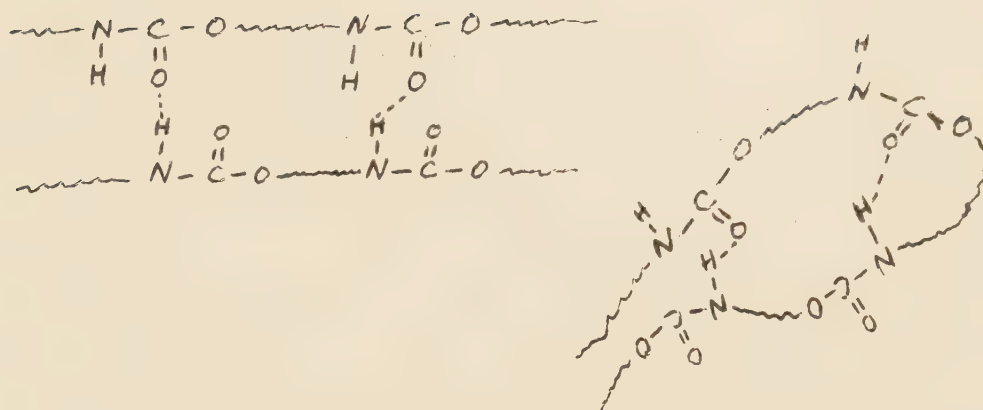
Les spectres IR confirment l'absence des groupes allophanate et urée, car les bandes d'absorption correspondantes (1721 à 1751 cm^{-1} pour les allophanates, 1630 à 1670 cm^{-1} pour les urées) sont absentes des spectres (Fig. 3 à 7).

L'absence de bandes d'absorption IR vers 2270 cm^{-1} montre que les polyuréthannes préparés ne contiennent pas de groupes isocyanate -NCO ; par contre, des bandes intenses dans la région $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ suggèrent la présence de la fonction OH. Il semble donc que les chaînes de polyuréthannes soient terminées par des -OH et non par des -NCO .

Tous les échantillons sont fusibles et les températures de ramollissement et de fusion décroissent linéairement au fur et à mesure que la chaîne carbonée du diol augmente (Fig. 2) ; ces droites présentent une cassure (changement de pente) vers $n = 6$; pour n compris entre 2 et 6, la pente est plus importante que pour $n > 6$.

D'après KATZ (67), cette différence de pente pourrait s'expliquer de la façon suivante : pour des chaînes méthyléniques courtes, l'influence du groupe uréthane est prépondérante, d'où une certaine droite ; pour des chaînes méthyléniques longues, c'est l'influence de ces dernières qui emporte sur celle des uréthannes, d'où un changement de pente.

Ces observations laissent penser à l'instar des polyamides et des polyurées(68), à l'existence de liaisons H entre les groupes uréthannes.



L'hypothèse de KATZ semble confirmée car, pour de faibles valeurs de n , nous avons un grand nombre de groupes uréthane donc de liaisons H, d'où des températures de fusion élevées ; au fur et à mesure que n croît, le nombre de groupes $-NH-CO-O-$ diminue, les liaisons H se font plus rares, d'où une baisse des points de fusion.

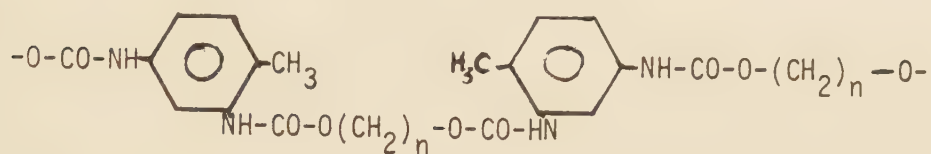
Les diagrammes de rayons X montrent que les polyuréthanes obtenus sont essentiellement amorphes, mais avec une légère tendance à la cristallinité, tendance qui croît avec le nombre de méthylène n . Il est fort probable que les chaînes méthyléniques s'orientent parallèlement pour former des cristallites.

2.5. CONCLUSIONS

La méthode de synthèse des polyuréthanes que nous avons choisie pour préparer nos échantillons, inspirée de celle décrite par LYMAN, est remarquable par sa simplicité de mise en oeuvre et la pureté des polymères obtenus.

Après fractionnement, nous avons recueilli différents échantillons de polyuréthane sous forme de poudre blanche et fusible, constitués essentiellement de chaînes linéaires, sans ramifications, non réticulées et de poids moléculaire moyen en poids compris entre 10 000 et 20 000. Les seules fonctions présentes dans ces chaînes sont les groupes méthyléniques des diols, les noyaux aromatiques du toluylène-2,4-diisocyanate, les fonctions uréthane ou carbamate $-NH-CO-O-$ et les groupes terminaux OH.

Ces polymères peuvent donc être présentés par le schéma :



3ème P A R T I E

DEGRADATION THERMIQUE DES POLYURETHANNES

Les polyuréthannes préparés au laboratoire (voir 2ème partie) ont été soumis à la dégradation thermique, à différentes températures. Cette pyrolyse, menée dans l'air (dégradation thermique oxydante) et dans l'azote (simple dégradation thermique) a été étudiée sous un double aspect :

- aspect thermodynamique : mesures thermogravimétriques (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD). Les énergies d'activation, les chaleurs de réactions et les ordres ont été calculés à partir des données expérimentales ;
- aspect chimique : identification, par différentes techniques chimiques et physico-chimiques, des produits de pyrolyse.

3.1 Aspect thermodynamique

Nous avons travaillé avec une thermobalance UGINE-EXRAUD B 70 de la Société SETARAM. Les trois séries d'essais ont été effectués :

- Thermogravimétrie dynamique (température croissante) dans l'air et dans l'azote ;
- Thermogravimétrie isotherme (ou statique : température constante) dans l'air et dans l'azote ;
- Analyse thermique différentielle (ATD) en dynamique, dans l'air et dans l'azote.

3.1.1 Thermogravimétrie dynamique

3.1.1.1 Conditions opératoires

- échantillon de polyuréthane : 50 mg
- vitesse de chauffe : 2° C/mn

- débit du courant gazeux (air reconstitué en bouteille ou azote) : 4 l/h

- sensibilité de l'enregistrement : 3,7 mm/mg

- température maximale atteinte : 850° C

- courbe dérivée DTG : sensibilité 15

Pour les essais sous azote, afin d'éliminer toute trace d'oxygène, nous avons fait dans la chambre de pyrolyse un vide de 10 mm de Hg, suivi d'un balayage d'azote ; cette opération a été répétée trois fois de suite avant le début de la pyrolyse, sous courant d'azote.

3.1.1.2 Résultats expérimentaux

Sur les Fig. 9 à 13, nous avons reproduit les courbes thermogravimétriques enregistrées. Sur chaque figure, nous trouvons la courbe des pertes de poids (courbe supérieure) et la courbe dérivée ; cette dernière amplifie certains aspects de la courbe des pertes de poids et permet la mise en évidence des phénomènes de faible intensité (changement de la vitesse de décomposition) ; le minimum de la courbe dérivée correspond au point d'inflexion de la courbe des pertes de poids, autrement dit, à la vitesse de décomposition maximale.

L'analyse des différents enregistrements thermogravimétriques dans l'air et dans l'azote nous conduits aux remarques suivantes :

- . une première perte de poids très faible (environ 1 %) se situe vers 100° C ; son importance diminue au fur et à mesure que le nombre de carbone n du diol augmente ; elle disparaît à partir de n = 8. Il s'agit très certainement de la perte de l'humidité résiduelle, d'autant plus importante qu'il y a plus de groupements uréthane (liaisons H entre l'eau et les groupes carbamates).
- . une deuxième perte de poids, très importante, représentant 50 à 60 % du poids total, apparaît entre 190 et 280° C, suivant l'échantillon. En réalité, cette perte se dédouble en une première baisse de poids rapide et importante, suivie d'une deuxième, plus lente et de faible amplitude. Ce dé-

...

FIG. 9

COURBES de THERMOGRAVIMETRIE DYNAMIQUE
POLYURETHANNE à base d'ETHYLENE-GLYCOL

—: dans l'air
- - - : dans l'azote

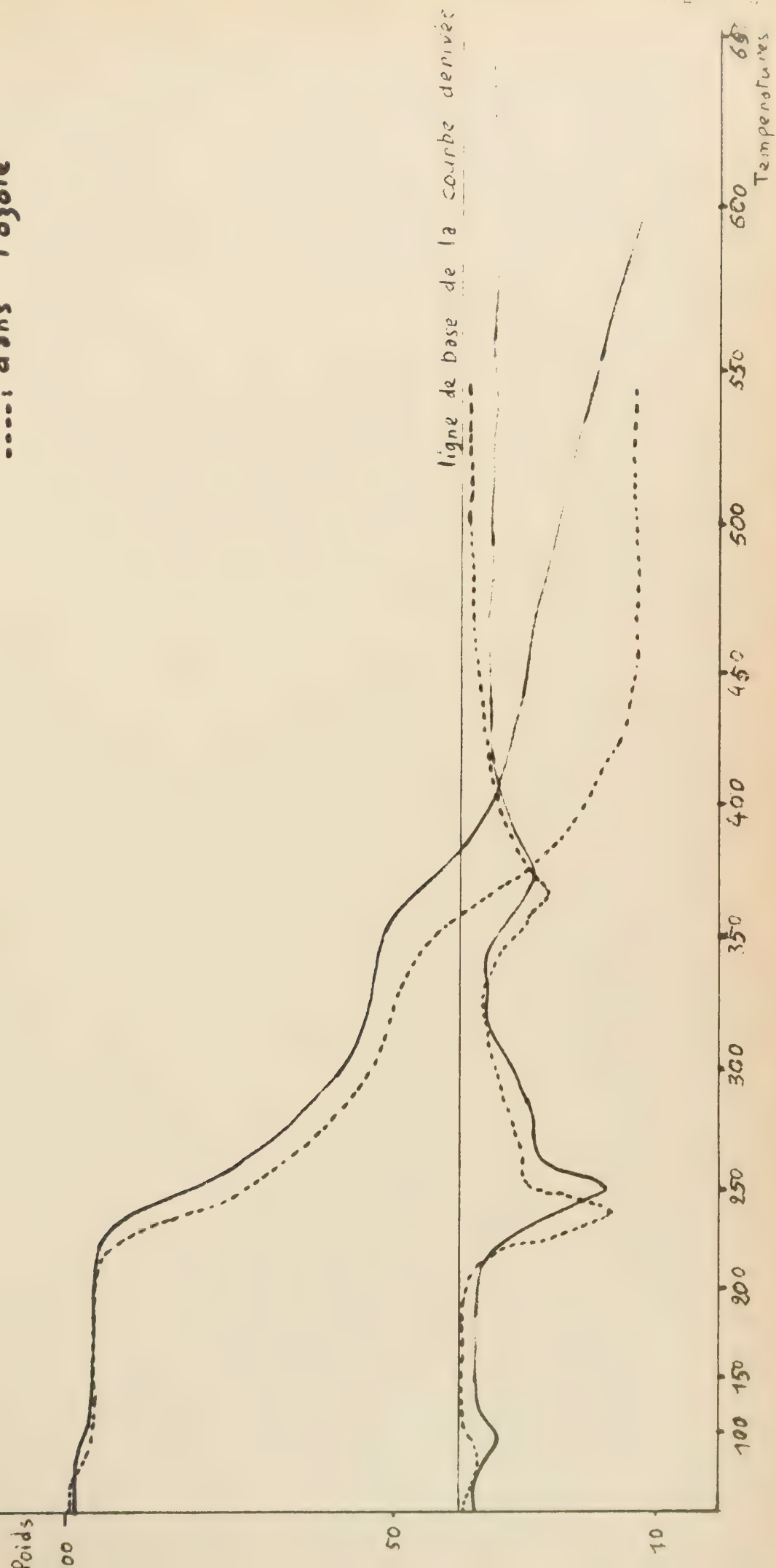


FIG. 10 COURBES de THERMOGRAVIMETRIE DYNAMIQUE
POLYURETHANNE à base de BUTANE-1,4,-DIOL

—: dans l'air
---: dans l'azote

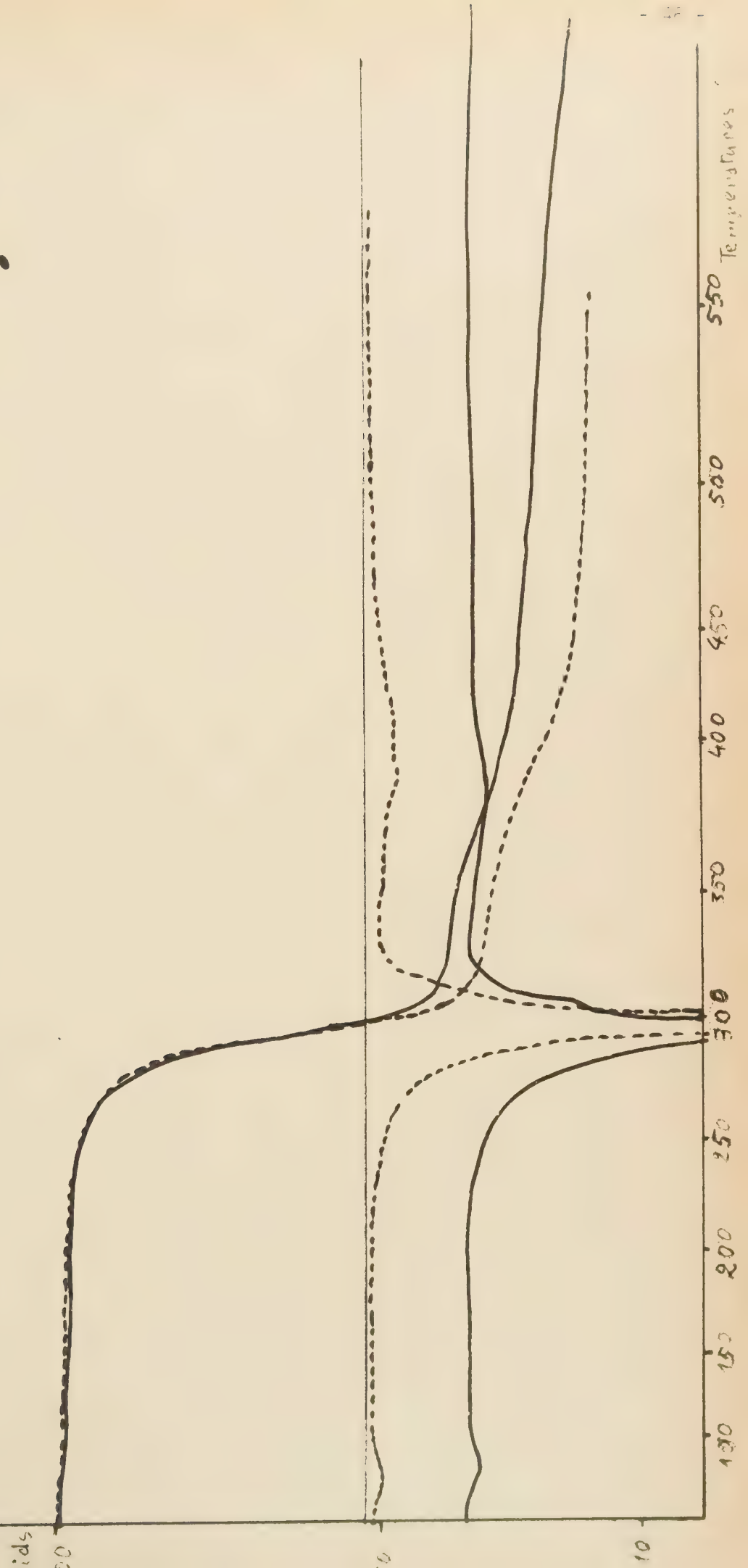


FIG. 11

COURBES de THERMOGRAVIMETRIE DYNAMIQUE

POLYURETHANNE à base d'HEXANE-1,6,-DIOL

— : dans l'air
 --- : dans l'azote

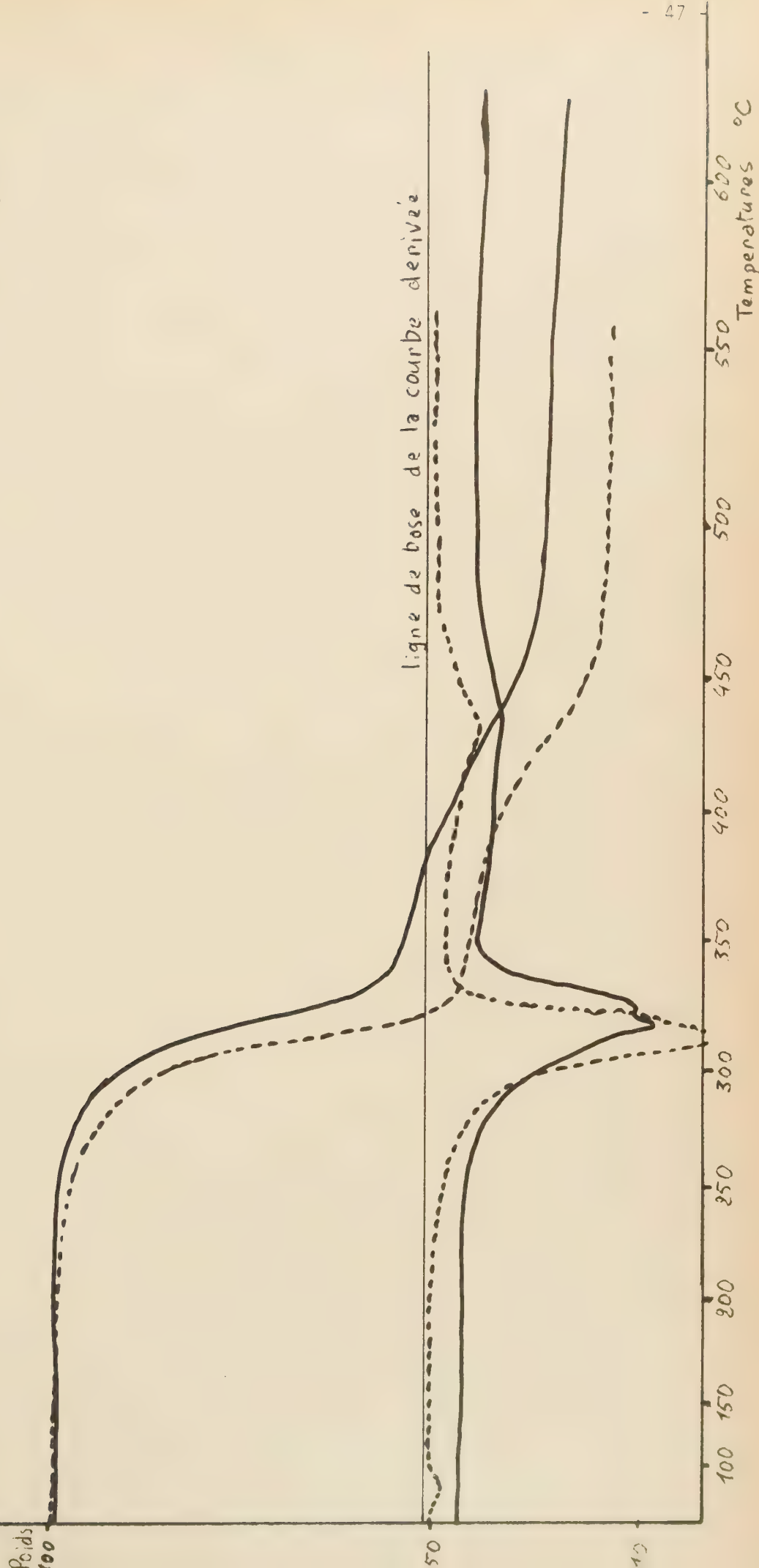


FIG. 12

COURBES de THERMOGRAVIMETRIE DYNAMIQUE

POLYURETHANNE à base d'OCTANE-1,8-DIOL

—: dans l'air
 ---: dans l'azote

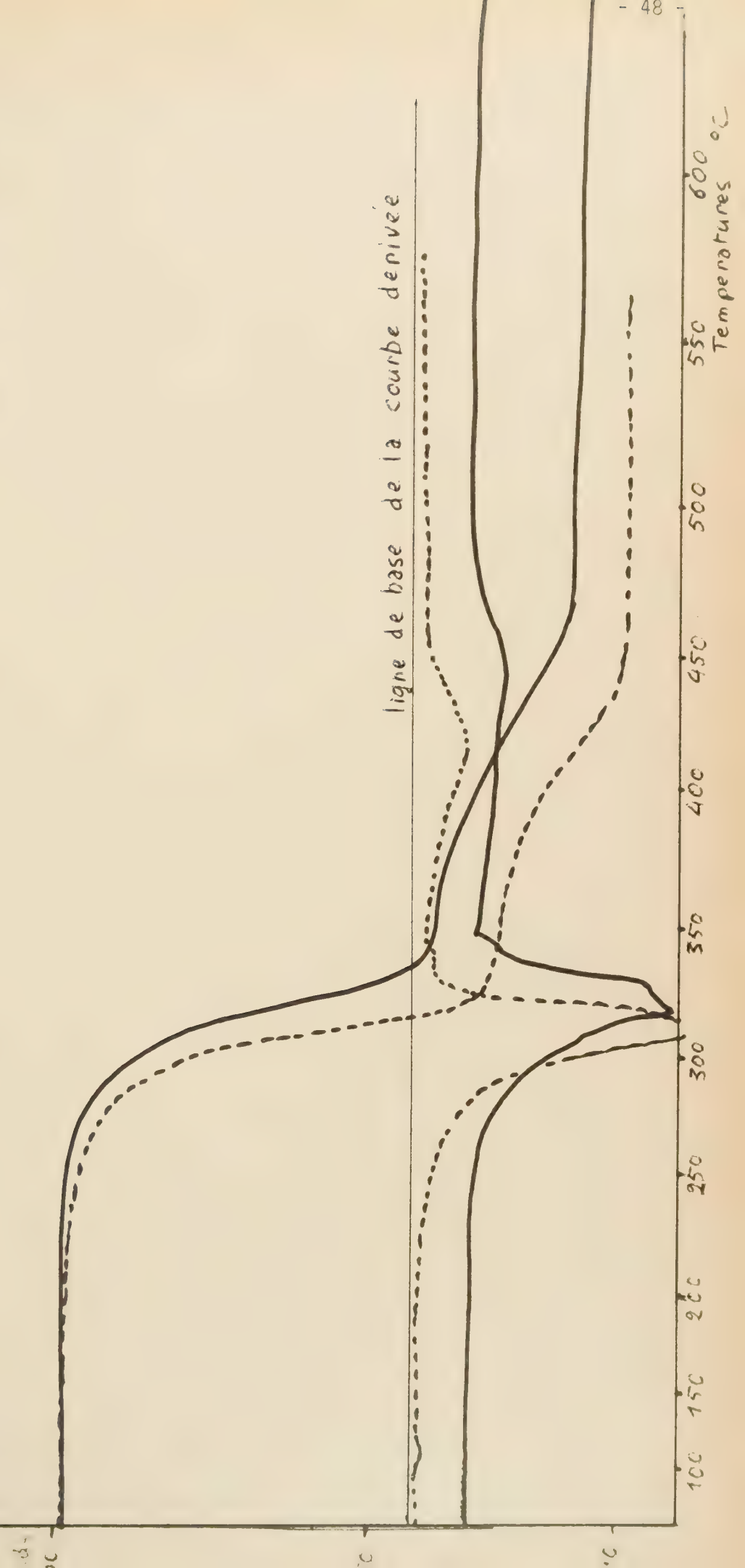
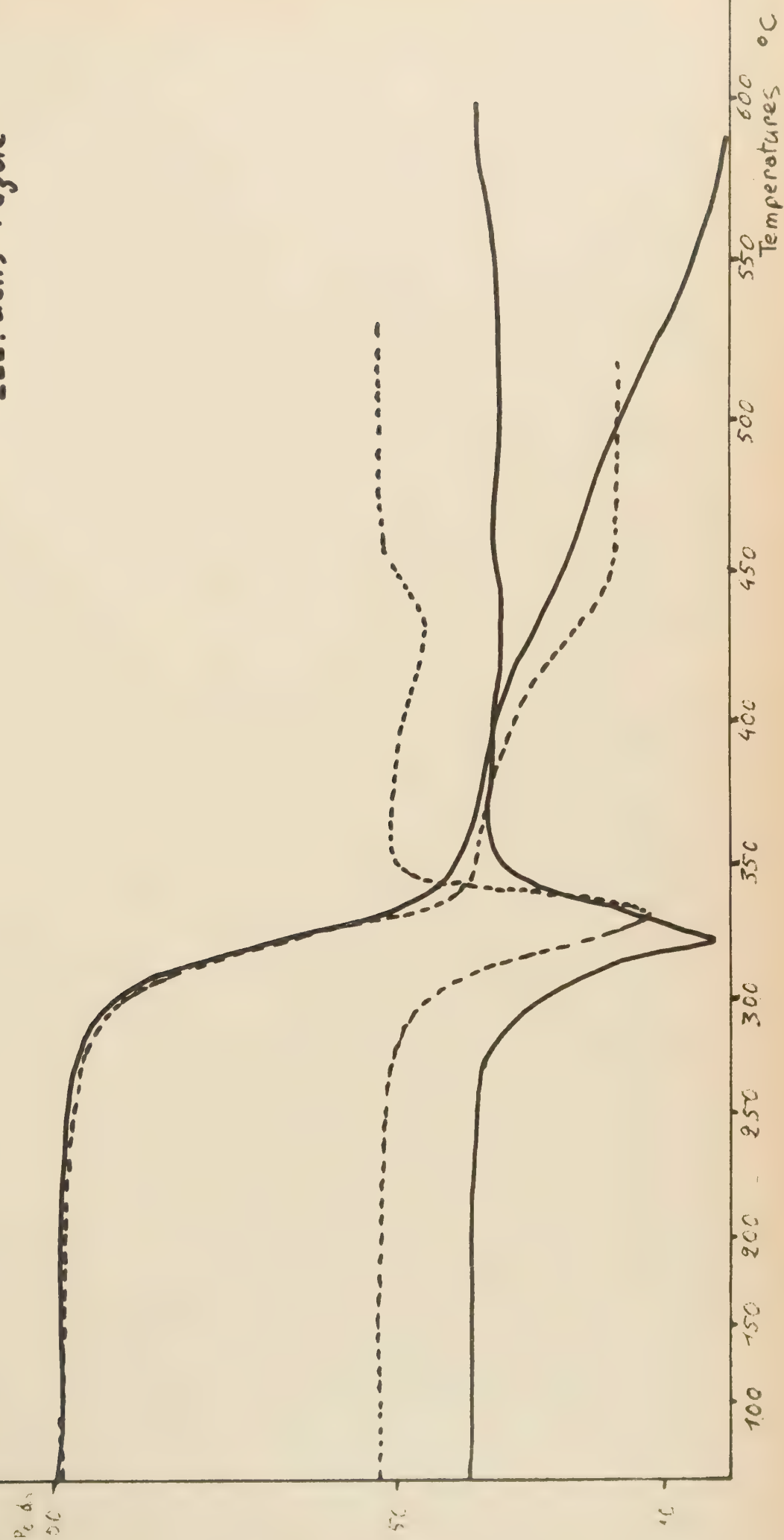


FIG. 13 COURBES DE THERMOGRAVIMETRIE DYNAMIQUE
POLYURETHANNE à base de DECANE-1,10,- DIOL

—: dans l'air
---: dans l'azote



doublément s'atténue au fur et à mesure que n augmente (ou le nombre de groupes uréthane diminue), la deuxième baisse se rapprochant et tendant à se confondre avec la première). La température du début de décomposition correspondant à cette deuxième perte de poids, croît linéairement avec n (Fig. 14 et 15) ; la température au point d'inflexion (minimum de la courbe dérivée) augmente rapidement pour $n = 2$ à 6, puis reste stationnaire.

Le taux de décomposition (% de perte de poids par rapport à l'échantillon initial) augmente avec n (Fig. 16 et 17), d'abord assez rapidement, puis lentement pour $n \geq 6$.

- . Une troisième perte de poids apparaît au-delà de $300-350^{\circ}\text{C}$; elle est lente et son amplitude semble rester constante, quelle que soit la longueur de la chaîne méthylénique (Fig. 16 et 17).
- . En travaillant dans l'air, on observe, au-delà de $550-600^{\circ}\text{C}$ une baisse progressive et très lente du poids de l'échantillon, ceci jusqu'à disparition complète du résidu. Dans l'azote, cette baisse n'existe pas et le résidu restant représente 10-15 % du poids total de l'échantillon initial. Cette perte de poids correspond très certainement à la combustion dans l'air du résidu de décomposition.
- . Les thermogrammes obtenus dans l'air et dans l'azote sont assez voisins les uns des autres, à cette différence près qu'en atmosphère non oxydante, les températures-seuils de décomposition sont légèrement inférieures (10 à 20°C de différence) et les taux de décomposition plus importants qu'en présence d'air.

Il semble donc que les polyuréthannes étudiés commencent à se décomposer à partir de $190-200^{\circ}\text{C}$, avec élimination de substances ayant des points d'ébullition (ou de sublimation) inférieurs à 200°C . La perte de poids enregistrée vers 350°C correspond soit à la volatilisation d'un produit ayant un point d'ébullition supérieur à $200-250^{\circ}\text{C}$ et formé lors de la décomposition

Fig. 14 : DEGRADATION dans l'AIR : ATG

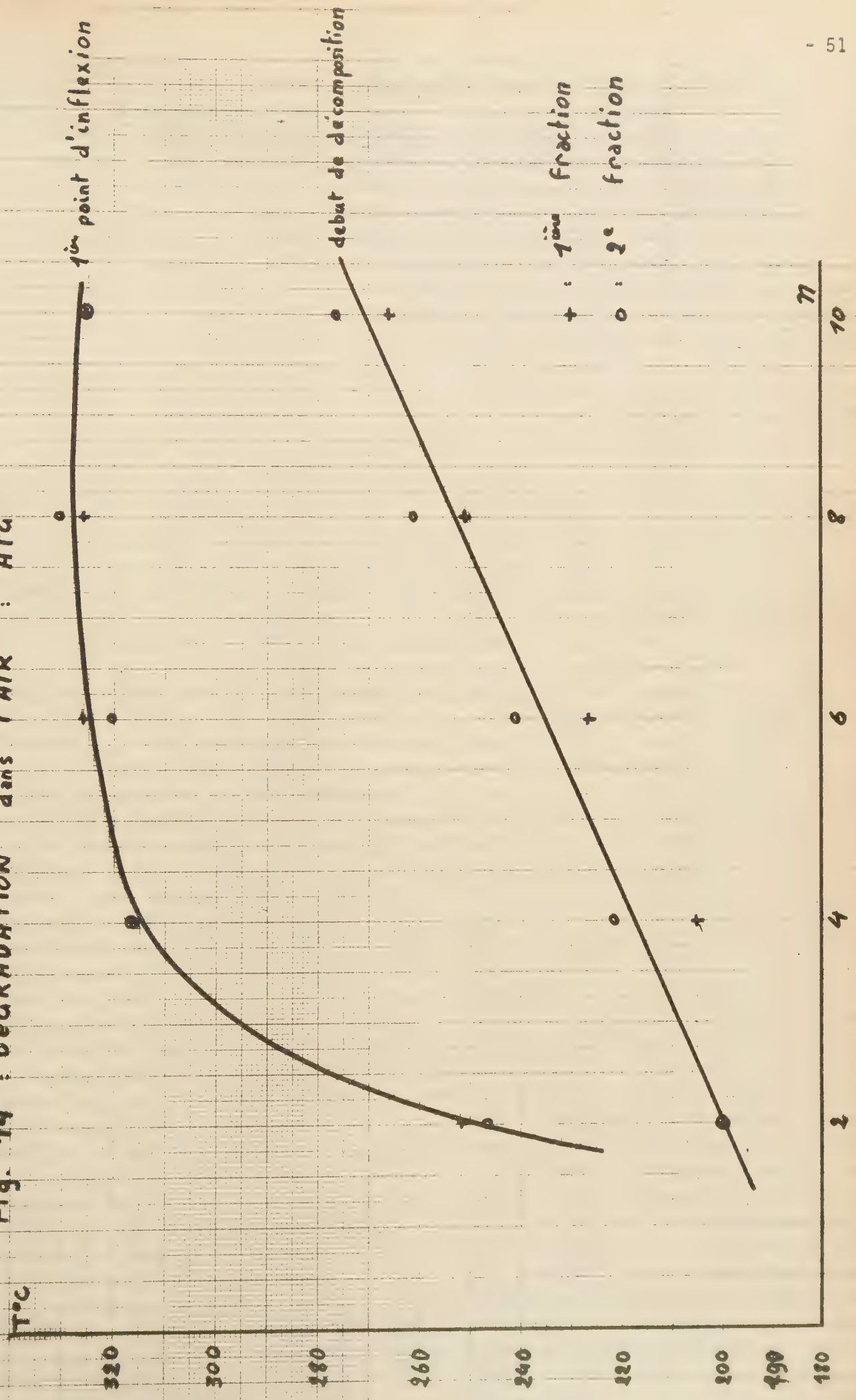


Fig. 45

DEGRADATION dans l'AZOTE : ATG

1^{er} point d'inflexion

debut de décomposition

1^{re} fraction

2^e fraction

T°C

320

300

280

260

240

220

200

180

2

4

6

8

10

11

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

+

Fig. 16 : DÉGRADATION dans l'AIR : ATQ
TAUX de DÉCOMPOSITION

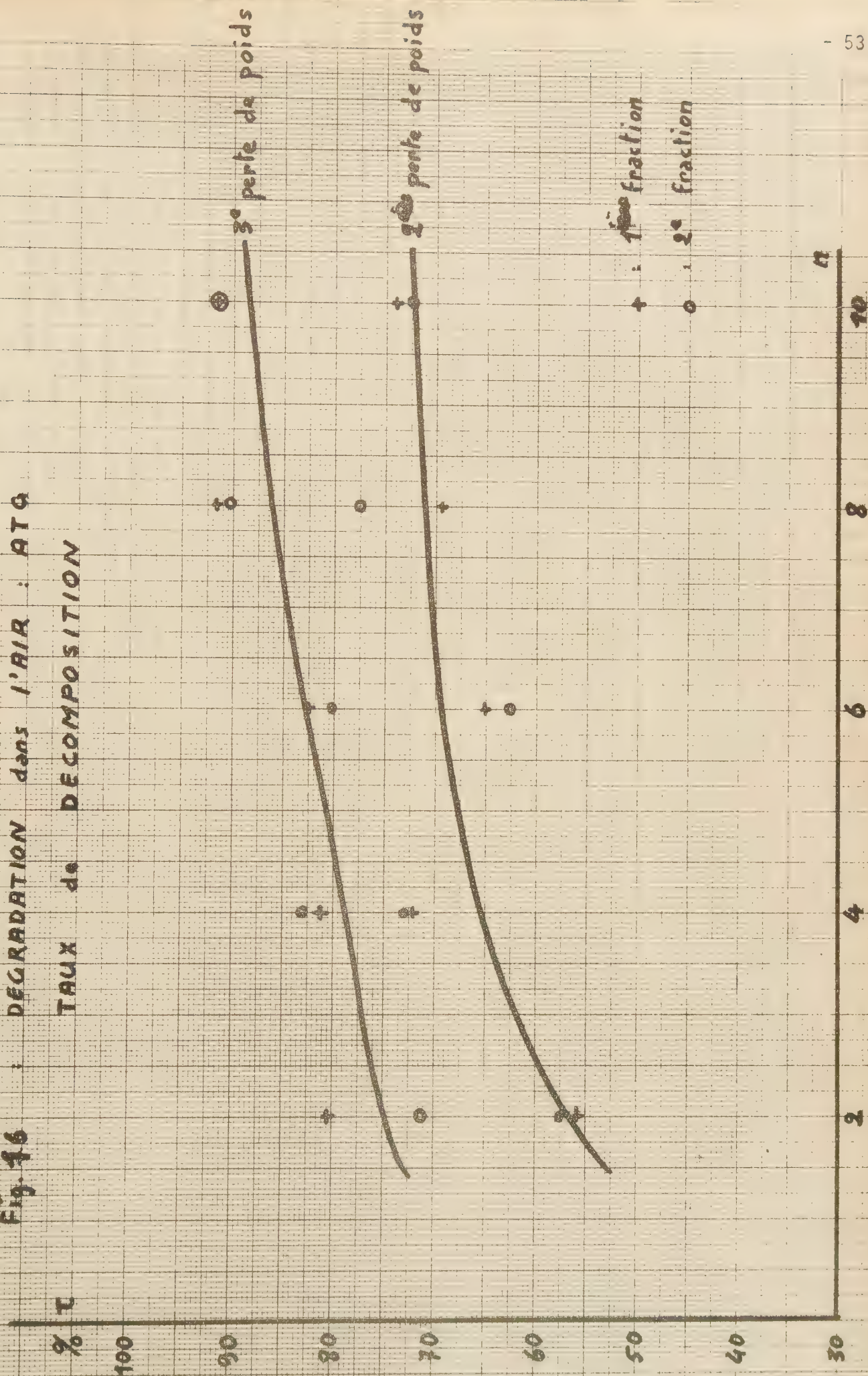
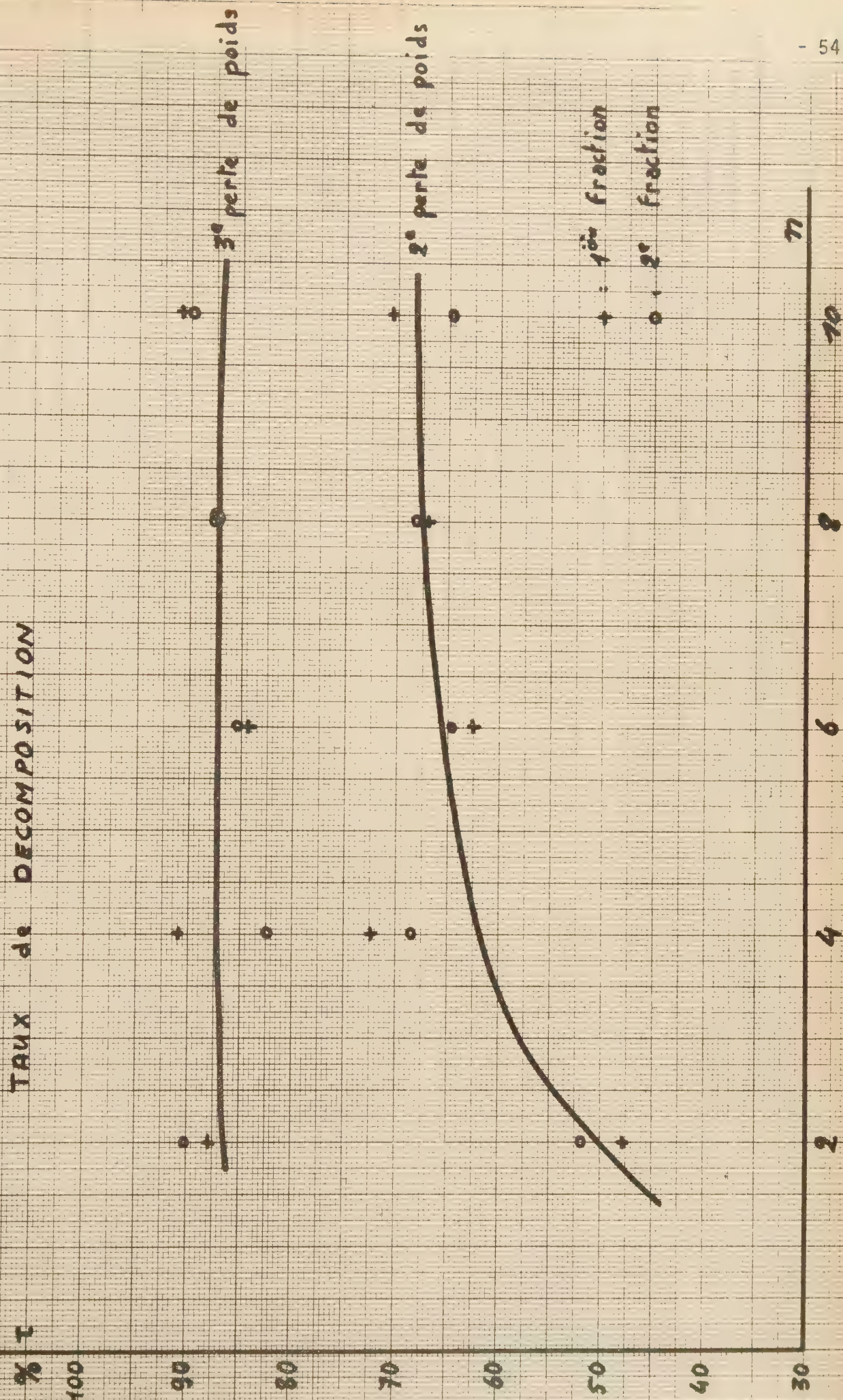


Fig. 17 DEGRADATION dans l'AZOTE : ATG
TAUX de DECOMPOSITION



initiale, soit encore à une deuxième décomposition.

La première hypothèse semble être plus vraisemblable, compte tenu de la constance de la perte de poids vers 350° C, dans l'azote (en présence d'oxygène et aux températures élevées, des réactions secondaires sont susceptibles de compliquer les processus élémentaires).

La relation existant entre la longueur de la chaîne carbonée du diol (ou encore au nombre de groupes uréthane par molécule de polymère) d'une part, les températures-seuils et les taux de décomposition de l'autre, montre l'importance de l'influence de la nature chimique et de la structure des polyuréthanes sur le mécanisme de dégradation thermique.

3.1.2 Thermogravimétrie Isotherme :

3.1.2.1 Conditions opératoires

- . Echantillon de polyuréthane : 50 mg
- . Températures de travail isotherme : 200°C, 250° C et 300° C.
- . Temps approximatif pour atteindre cette température : 8 à 12 mn
- . Débit du courant gazeux (air reconstitué en bouteille ou azote) : 4 l/h.
- . Sensibilité de l'enregistrement : 3,7 mm/mg
- . Courbe dérivée DTG couplée à l'ATG, réglée sur la sensibilité 15.

Pour les essais sous azote, on travaille dans les conditions exposées au paragraphe 3.1.1.1.

3.1.2.2 Résultats expérimentaux

Nous avons groupé dans le tableau IV, les deux caractéristiques essentielles des courbes de thermogravimétrie isotherme : la durée de chauffe nécessaire pour atteindre le palier et le pourcentage de résidu correspondant à ce palier. Les courbes enregistrées à 300°C sont reproduites dans les figures 18 à 22.

TABLEAU IV : THERMOGRAVIMETRIE ISOTHERME : DUREE POUR ATTEINDRE LE PALIER ET % DU RESIDU CORRESPONDANT A CE PALIER

	200°C				250°C				300°C			
	A Durée	I %résidu	R %	AZOTE Durée %résidu	A Durée	I %résidu	R %	AZOTE Durée %résidu	A Durée	I %résidu	R %	AZOTE Durée %résidu
T2,2	3h00	65,2	> 8h	-	1h15	52,9	1h15	61,2	20 mn	53,6	16 mn	51
T2,3	2h30	55,2	> 8h	-	1h15	52,5	1h15	62	18 mn	54,5	17 mn	52,4
T4,3	> 8h	-	> 8h	-	3h30	44,8	5h00	35,8	25 mn	38,6	15 mn	33,4
T4,5	> 8h	-	> 8h	-	3h00	44,4	4h00	34,6	25 mn	37,2	17 mn	33,7
T6,5	> 8h	-	> 8h	-	5h30	52,8	6h00	47,4	40 mn	48,8	45 mn	42
T6,7	> 8h	-	> 8h	-	5h00	54,8	6h30	57,4	40 mn	45,8	45 mn	42,6
T8,6	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	45 mn	44,8	50 mn	40,4
T8,7	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	45 mn	41,8	50 mn	43,7
T10,7	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	50 mn	44,2	60 mn	41,8
T10,8	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	> 8h	-	45 mn	39,6	60 mn	39,4

...

- A 200° C, mis à part les polyuréthannes à base d'éthylène-glycol ($T_{2.2}$ et $T_{2.3}$) pour lesquels on observe une perte de poids assez rapide, la décomposition des autres échantillons reste insignifiante, la courbe thermogravimétrique ayant l'allure d'une droite très légèrement descendante (perte de 1mg/h pour $n = 4$, plus faible pour $n > 4$).

- A 250° C, on constate le même comportement qu'à 200°C, avec une légère exaltation des pertes de poids. Pour $n = 2$ ($T_{2.2}$ et $T_{2.3}$), la décomposition est immédiate et correspond à la deuxième perte de poids observée par thermogravimétrie dynamique (§ 3.1.1.2). Pour $n = 4$ ($T_{4.3}$ et $T_{4.5}$), pas de décomposition franche, mais on observe une baisse de poids, régulière et importante.

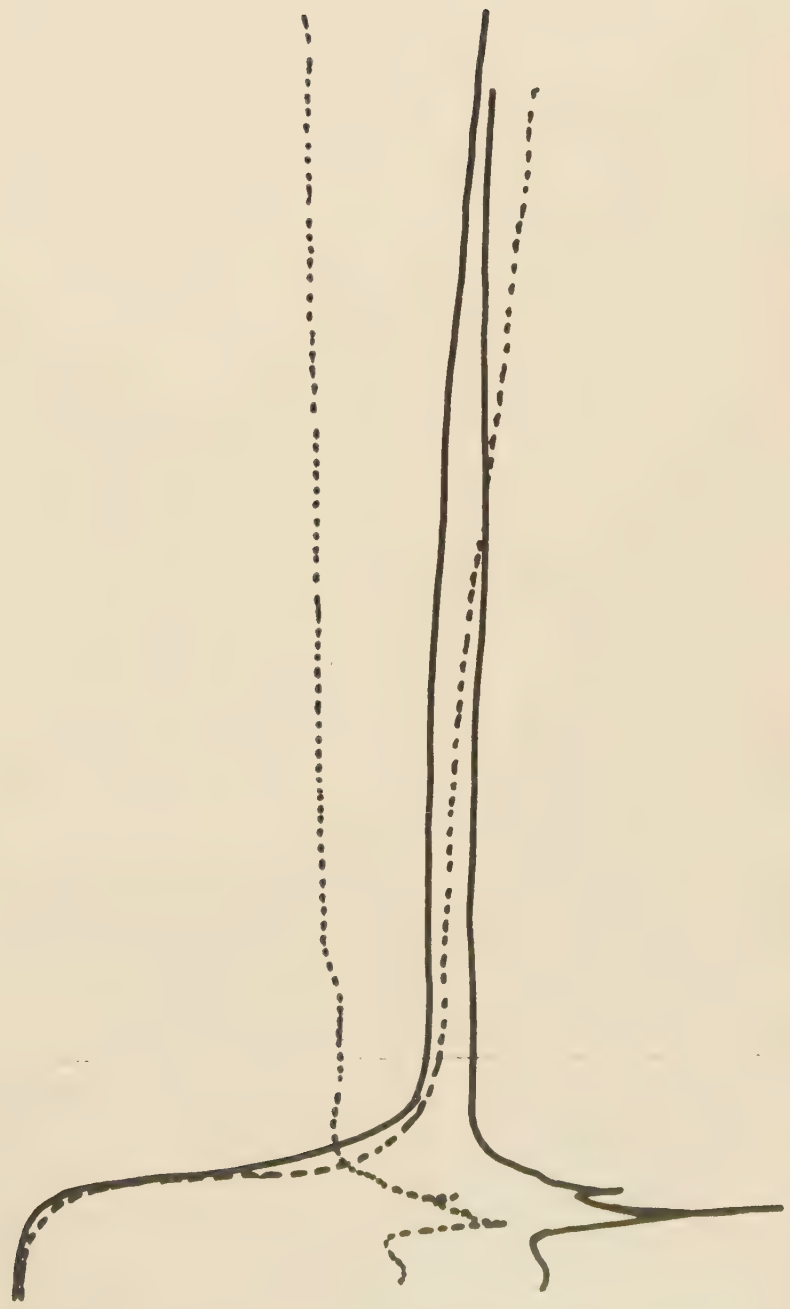
- A 300° C (Fig. 18 à 22), tous les échantillons se décomposent rapidement (en moins de 50 mn, le palier est atteint). A cette température, on observe très nettement le dédoublement de la deuxième perte de poids (voir § 3.1.1.2) : une première baisse, très rapide, mais peu importante, suivie d'une deuxième plus importante, mais assez lente, et qui se ralentit (pic de la courbe dérivée moins pointu et plus étalé) tout en restant important au fur et à mesure que la chaîne carbonée du diol s'allonge. Pour $n \geq 6$, il y apparaît également un troisième pic DTG (voire un quatrième). Sous azote, cette multiplication des pics de la courbe dérivée est encore plus nette.

Dans l'ensemble, ces résultats sont en accord avec ceux déjà cités de la thermogravimétrie dynamique. Chaque polyuréthane possède bien une température-seuil de décomposition en dessous de laquelle la perte de poids est insignifiante.

La principale décomposition qui se fait avant 260-280°C se traduit par une succession de pertes de poids qui diffèrent les unes des autres par leur vitesse et leur importance ; la première de ces pertes est rapide et à peu près indépendante de la nature du polyuréthane ; par contre, les suivantes varient avec n .

FIG. 18 COURBES de THERMOGRAVIMETRIE ISOTHERME à 300°C
POLYURETHANNE a base d'ETHYLENE-GLYCOL

—: dans l'air
---: dans l'azote



Durée de chauffe

FIG. 19 COURBES de THERMOGRAVIMETRIE ISOTHERME à 300°C
POLYURETHANNE à base de BUTANE-1,4.-DIOL

—: dans l'air
- - - : dans l'azote

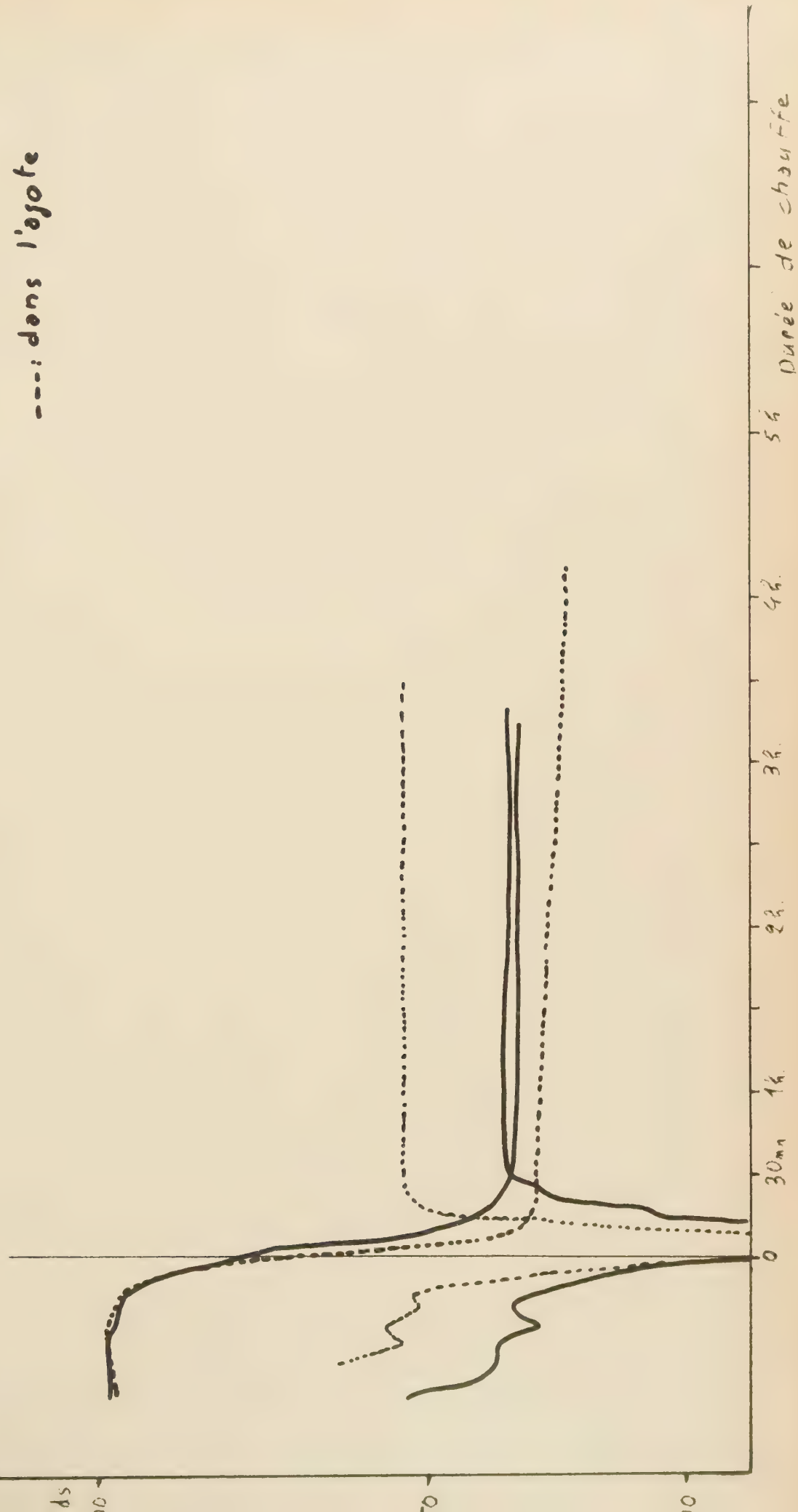


FIG. 20 COURBES de THERMOGRAVIMÉTRIE ISOTHERME à 300°C
POLYURETHANNE à base d'HEXANE-1,6,-DIOL

—: dans l'air
---: dans l'azote

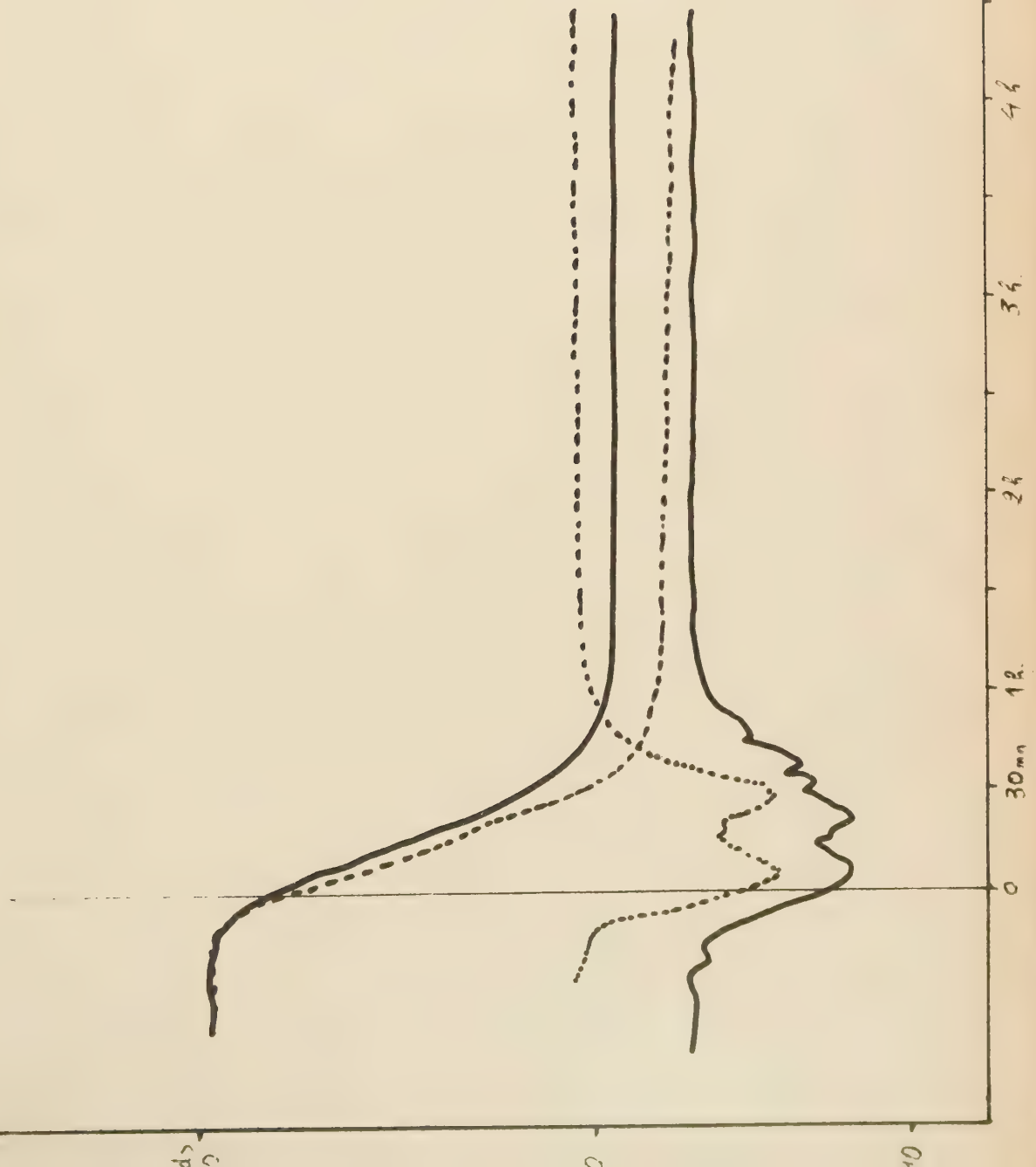
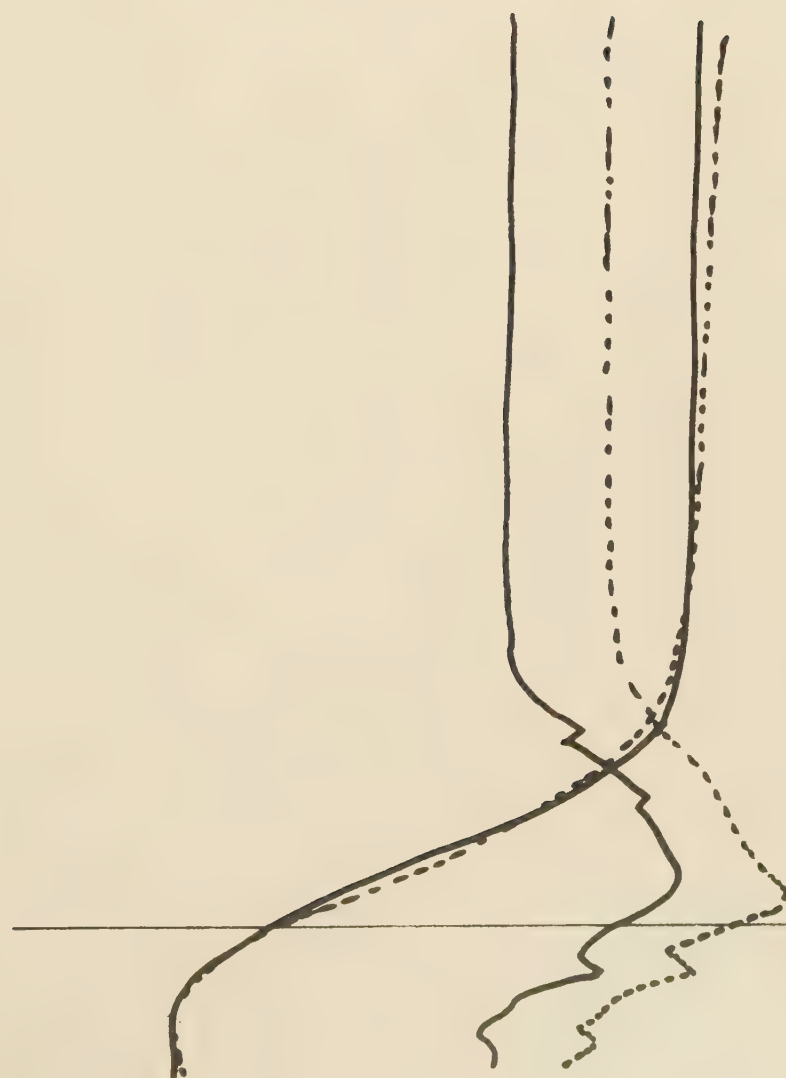


FIG. 21 COURBES de THERMOGRAVIMETRIE ISOTHERME à 300°C
POLYURETHANNE à base d'OCTANE-1,8.-DIOL

—: dans l'air
---: dans l'azote



Ces observations nous conduisent à l'hypothèse suivante : la perte de poids provient essentiellement de l'élimination par volatilisation des produits de décomposition des polyuréthanes ; cette perte correspond au départ de plusieurs produits ; la première baisse est due à l'élimination rapide des produits gazeux ou très volatils, alors que les autres baisses correspondent au départ de substances d'autant moins volatiles que le diol utilisé a un poids moléculaire élevé, autrement dit, ces produits lourds proviennent essentiellement de la chaîne méthylénique séparant deux fonctions uréthane.

3.1.3 Analyse Thermique Différentielle

3.1.3.1 Conditions opératoires

- . ATD couplée à l'ATG : enregistrement simultané de la courbe thermogravimétrique, sa courbe dérivée DTG et la courbe d'analyse thermique différentielle ;
- . Echantillon de polyuréthane : 15 mg (dans un creusot en platine)
- . Vitesse de chauffe : 2°C/mn
- . Débit du courant gazeux (air reconstitué en bouteille ou azote) : 4 l/h
- . sensibilité de l'ATD : $\pm 100 \mu\text{V}$.

3.1.3.1 Résultats expérimentaux

Les courbes enregistrées sous courant d'air et sous courant d'azote se trouvent sur les Fig. 23 à 27.

Le tableau V groupe les résultats chiffrés obtenus à partir des enregistrements ATD, à savoir :

- . la température au point d'inflexion de la courbe ATG : T_I (cette perte de poids correspond à la 2ème baisse des courbes de thermogravimétrie dynamique) ;
- . la température du sommet du triangle représentant le pic ATD, T_M ;

...

FIG. 23

COURBES ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (couplées ATG)
POLYURETHANNE à base d'ETHYLENE-GLYCOL

—: dans l'air
---: dans l'azote

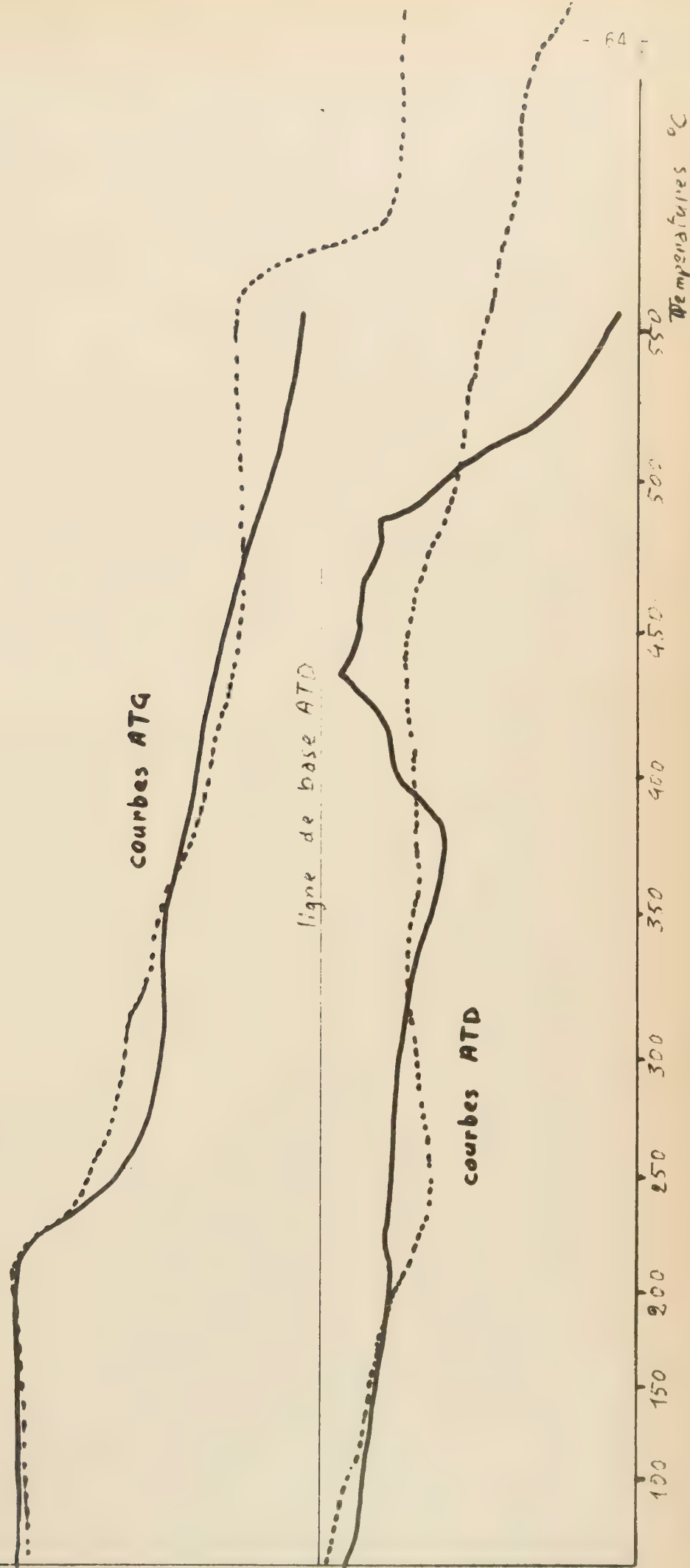


FIG. 24 COURBES ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (couples ATG)
POLYURETHANNE à base de BUTANE-1,4,-DIOL

—: dans l'air
---: dans l'égothé

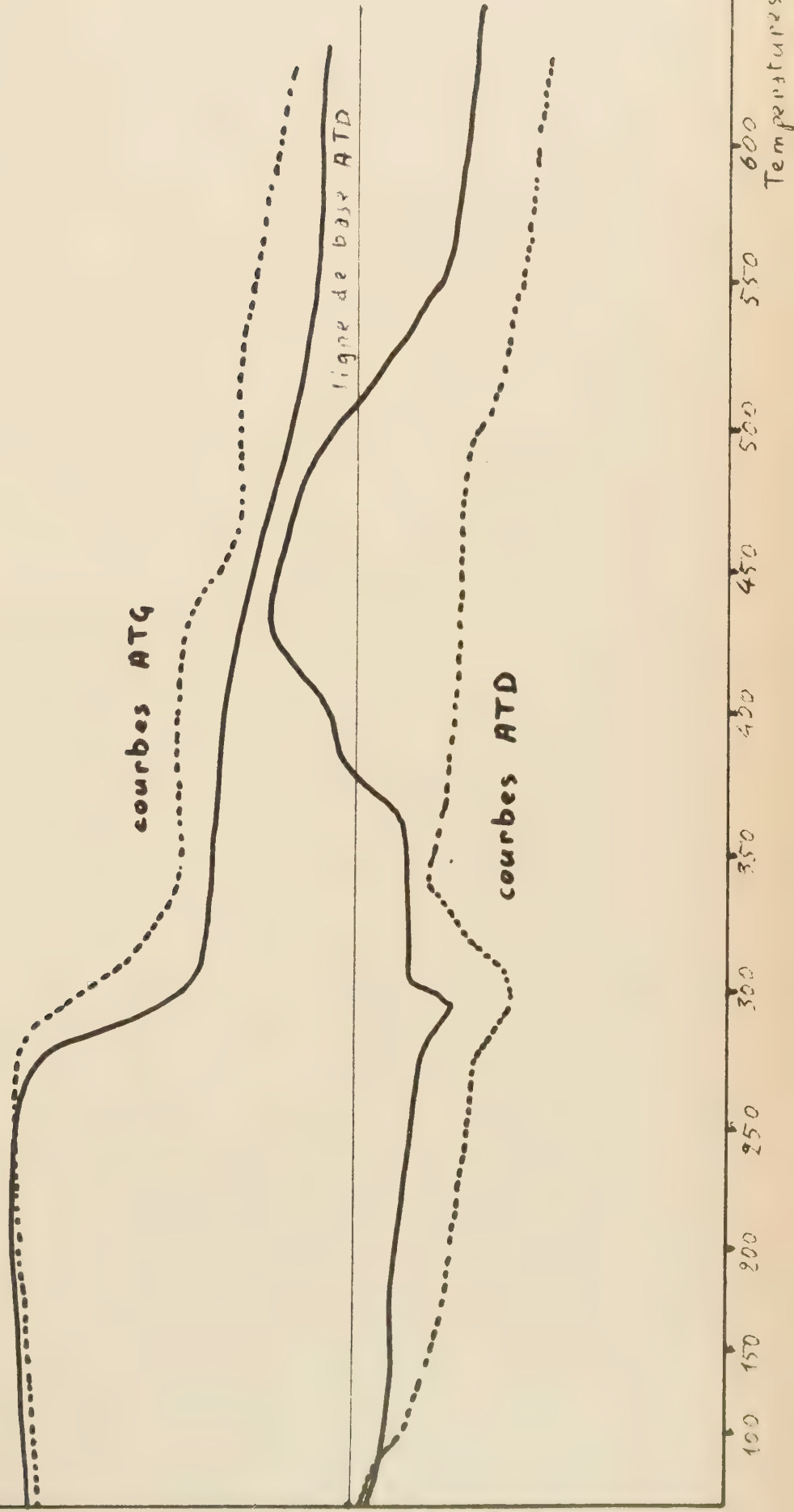


FIG. 2

COURBES ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (coupées ATG)
POLYURETHANNE à base d'HEXANE-1,6,-DIOL

— dans l'air
--- dans l'azote

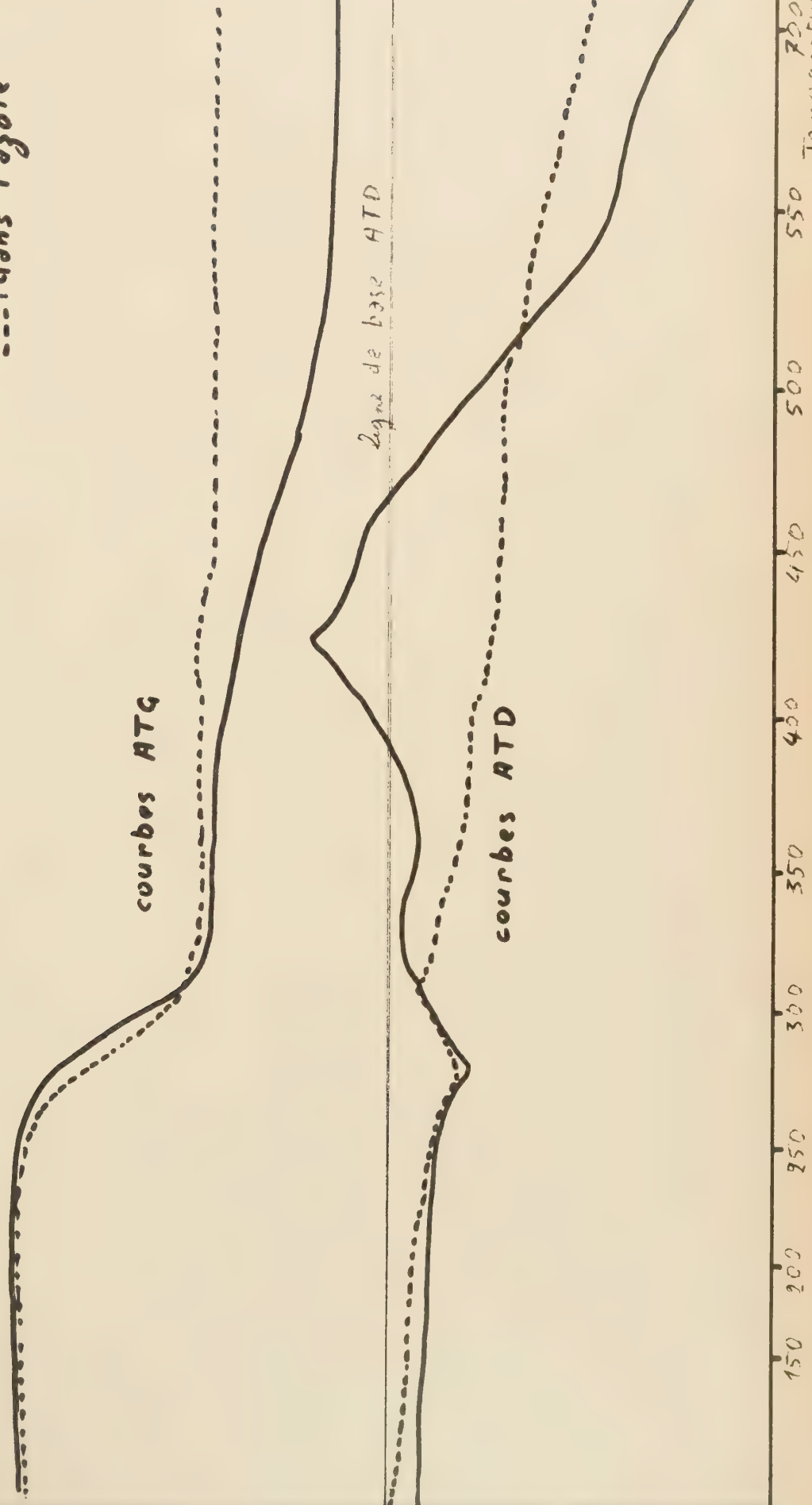


FIG. 26 COURBES ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (couplées ATG)
 POLYURETHANNE à base d'OCTANE-1,8.- DIOL

—: dans l'air
 ---: dans l'azote

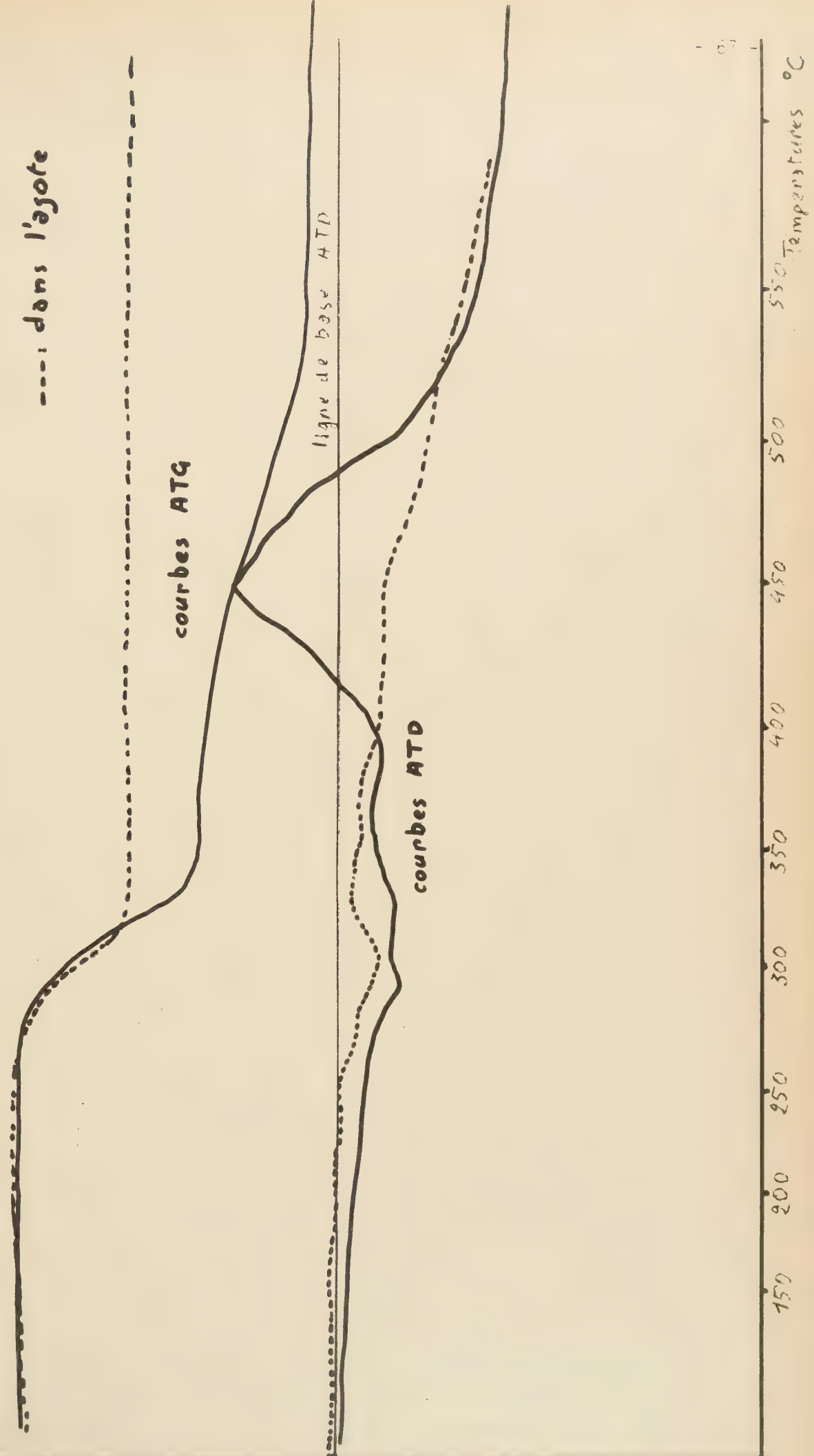


FIG. 27 COURBES ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (couplées ATG) POLYURETHANNE à base de DECANE-1,10,- DIOL

—: dans l'air
 ---: dans l'azote

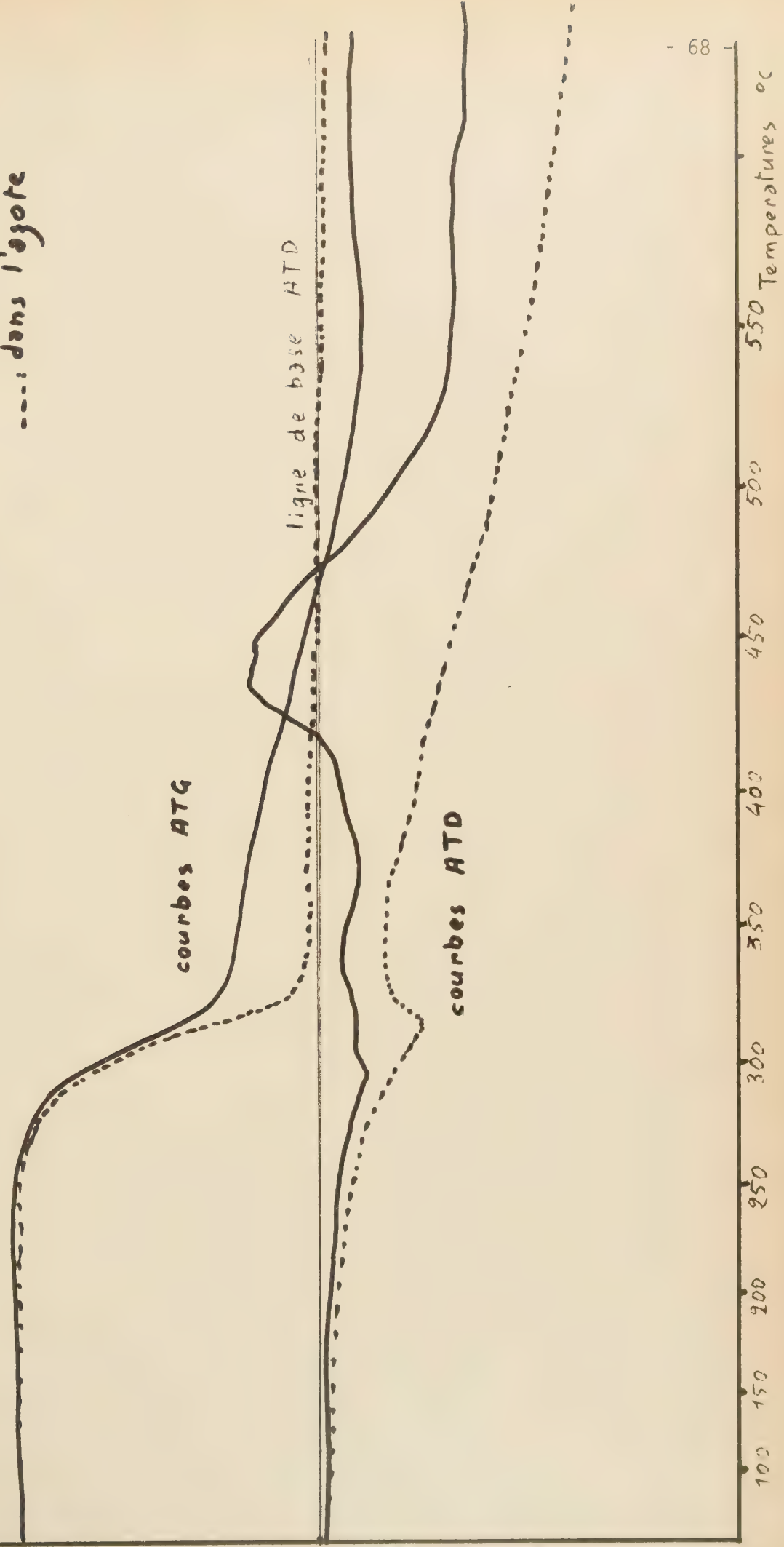


TABLEAU V : ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE : QUANTITES DE CHALEUR DEGAGEES

	DANS L'AZOTE			DANS L'AIR				
	T _I °C	Quantité de chaleur dégagée par l'échantillon (cal)	Quantité de chaleur dégagée par mailon (Kcal/mole)	1ère perte de poids			2° perte poids	
				T _I °C	q (cal)	Q Kcal/mole	T _M °C	
Polyuréthane à base								
d'ETHYLENE-GLYCOL	220	21,4	337,5	230	0	0	440	89,8
de BUTANE-1,4-DIOL	280	18	317	280	4	70,4	430	90
d'HEXANE-1,6-DIOL	290	10	194,7	300	9,8	190,7	420	69
d'OCTANE-1,8-DIOL	300	9	192	310	8,4	179,2	440	71
de DECANE-1,10-DIOL	310	8,6	199,6	310	7,6	176,3	450	64,4

- . la quantité de chaleur mise en jeu, calculée à partir de la surface des triangles représentant les pics ATD. Signalons que ces chaleurs de réaction sont données à titre indicatif, la précision de ces mesures n'étant pas satisfaisante.

Les courbes montrent :

- un premier pic légèrement endotherme, correspondant à la première perte de poids importante, autrement dit à la décomposition du polymère. La quantité de chaleur absorbée diminue d'abord rapidement, ensuite lentement, au fur et à mesure que le nombre de carbone n augmente.
- pour les essais dans l'air, il existe un deuxième pic ATD, exotherme vers $420-450^{\circ}\text{C}$; les quantités de chaleur correspondantes, nettement plus importantes que les précédentes diminuent lorsque n augmente. Il est vraisemblable qu'il s'agisse là de la combustion du résidu, déjà envisagée lors des essais de thermogravimétrie dynamique (§ 3.1.1.2).
- la perte de poids enregistrée par thermogravimétrie dynamique (§ 3.1.1.2) vers $300-400^{\circ}\text{C}$, dans l'air et dans l'azote ne correspond, dans les conditions opératoires de l'ATD à aucun échange thermique. Les faibles quantités mises en jeu ainsi que la faible importance de cette perte de poids en sont certainement la cause.
- pour les essais dans l'azote, les quantités de chaleur absorbées sont sensiblement plus importantes que celles obtenues dans l'air, ceci pour les premiers termes ; la différence entre les quantités de chaleur dans l'azote et dans l'air diminue lorsque n augmente.

Il semble donc que la décomposition des polyuréthanes se fasse suivant une réaction endothermique, indépendante de la nature de l'atmosphère environnante ; l'oxygène de l'air n'intervient que dans la mesure où certains des produits de décomposition s'oxydent (réactions exothermiques), les quantités de chaleur dégagées lors de la combustion diminuant au fur et à mesure que la chaîne carbonée du diol augmente.

Au-delà de 400°C , on observe la combustion du résidu restant.

3.1.4 Calcul de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction

Les courbes thermogravimétriques nous ont permis de calculer l'énergie d'activation et l'ordre des réactions de dégradation des polyuréthanes (il s'agit plus exactement de la perte de poids qui se fait entre 200 et 300°C, abstraction faite de la perte d'humidité).

- L'énergie d'activation : nous avons utilisé la méthode décrite par AUDEBERT et AUBINEAU à partir des courbes de thermogravimétrie isotherme à deux températures différentes. (18)

la perte de poids $\Delta = \frac{dm}{dt} = Kf(m)$ m étant la masse

la constante K est donnée par la loi d'Arrhenius : $K = Z e^{-\frac{E}{RT}}$

d'où $\Delta = Z e^{-\frac{E}{RT}} f(m)$ E étant l'énergie d'activation

et $\log \Delta = \log Z + \log f(m) - \frac{E}{RT}$

la différence de perte de poids à deux températures T_1 et T_2 donne :

$$\log \Delta_2 - \log \Delta_1 = \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{d'où } E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{\Delta_2}{\Delta_1}$$

$$R = 1,9869 \text{ cal/}^\circ\text{C/mole} \quad T_1 = 250+273=523^\circ\text{K} \quad T_2 = 300+273=573^\circ\text{K}$$

$$\text{ce qui donne : } E_{\text{Kcal}} = 27,436 \log \frac{\Delta_2}{\Delta_1}$$

- L'ordre de réaction : a été calculé par la méthode de maximisation de REICH (16) valable au point d'inflexion de la courbe obtenue par thermogravimétrie dynamique.

$$\text{L'ordre } p = \frac{E}{R} \cdot \frac{m_I}{\frac{dm}{dT}_I T_I^2}$$

avec E : l'énergie d'activation

m_I : la masse du produit restant (non décomposé) au point d'inflexion.

$\frac{dm}{dT}_I$: la pente de la tangente au point d'inflexion

T_I : la température au point d'inflexion

Pour nos calculs, nous avons pris : $R = 1,9869 \text{ cal/}^\circ\text{C/mole}$ et $dT = 10^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus par le calcul sont rassemblés dans le tableau VI

T A B L E A U VI

ECHANTILLON	A I R		A Z O T E	
	$E_{\text{Kcal.}}$	P	$E_{\text{Kcal.}}$	P
$T_{2,2}$	5,26	1,12	3,5	0,63
$T_{2,3}$	4,58	0,74	2,8	0,45
$T_{4,3}$	36,7	1,36	34,9	1,28
$T_{4,5}$	38,1	1,28	28	0,84
$T_{6,5}$	32,7	1,43	32,9	1,82
$T_{6,7}$	26,3	1,49	28,4	0,94
$T_{8,6}$	37,1	1,67	40,5	1,88
$T_{8,7}$	31,8	1,31	41,7	1,46
$T_{10,7}$	32,2	1,96	39,1	1,69
$T_{10,8}$	29,4	1,26	35,2	1,42

On constate :

- une augmentation considérable des énergies d'activation dans l'air et dans l'azote, en passant des polyuréthanes à base d'éthylène glycol à ceux à base de diols plus lourds; à partir de $n = 4$, l'énergie reste à peu près constante.
- les ordres de réactions sont compris entre 0,5 et 2; ils augmentent rapidement en passant de $n = 2$ à $n = 4$, puis restent à peu près stationnaires.

...

- dans l'azote, les énergies d'activation et pour les premiers termes seulement, les ordres de réactions, sont inférieurs à ceux obtenus dans l'air.

La différence fondamentale qui existe sur le plan énergétique et cinétique entre les polyuréthannes à base d'éthylène glycol et les autres pourrait être expliquée par différentes hypothèses : dans le cas des T_2 , les groupements uréthane sont assez proches les uns des autres et une interaction entre eux n'est pas impossible; d'autre part, la présence de noyaux aromatiques fixés sur l'azote pourrait activer les uréthanes. Une autre hypothèse possible : dans le cas de l'éthylène glycol, la formation de produits légers s'éliminant rapidement abaisserait les énergies d'activation.

3.2 Aspect chimique

L'identification, par voies chimique et physico-chimique, des produits de pyrolyse fera l'objet des paragraphes suivants.

C'est le complément indispensable à l'étude thermodynamique, seul susceptible de confirmer ou non les hypothèses formulées à partir des résultats thermogravimétriques.

Deux techniques expérimentales, assez voisines l'une de l'autre, ont été utilisées pour l'étude chimique de la dégradation. Ces deux techniques seront identifiées par Montage A et Montage B.

Le montage A permet la séparation des produits de pyrolyse en trois phases distinctes, solide, liquide et gazeuse, chacune de ces phases étant analysée et étudiée séparément.

Le montage B, relié directement au chromatographe à détection galvanique (osmopile), sert à l'identification des alcools, des aldéhydes, et des hydrocarbures non saturés.

Pour chacun de ces montages, nous avons travaillé dans l'air et dans l'azote, à des températures comprises entre 200°C et 900° C.

3.2.1 Etude expérimentale avec le montage A

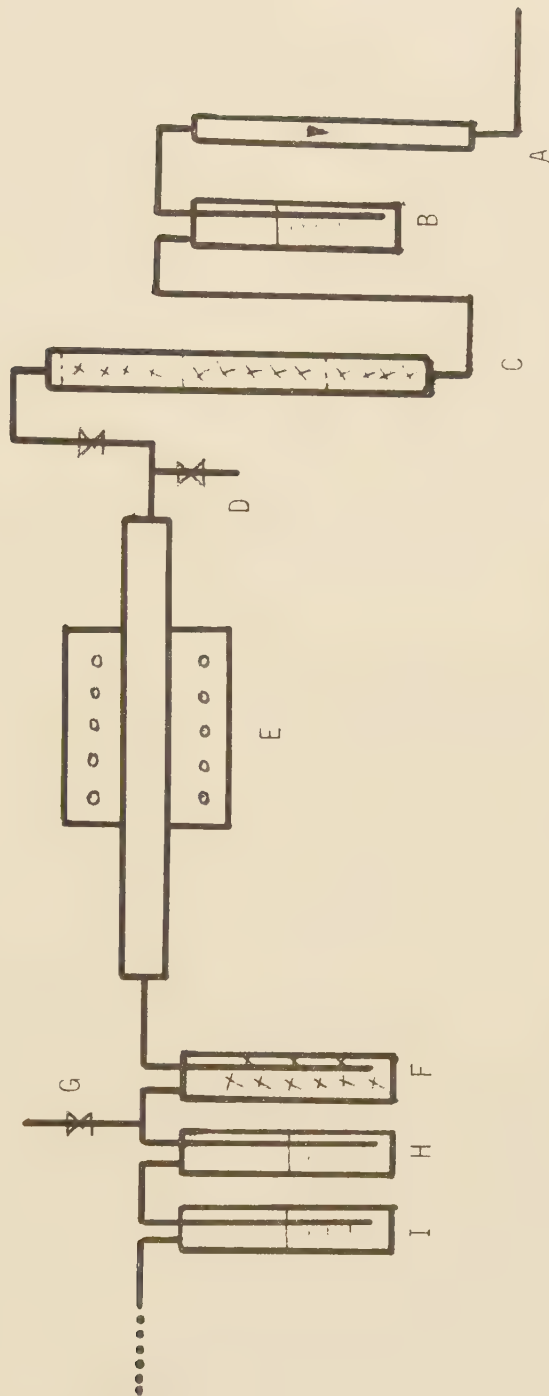
3.2.1.1 Description de l'appareillage

Le montage A est schématisé sur la Fig. 28.

Le réacteur est un tube cylindrique en silice, de diamètre intérieur de 24 mm et d'une longueur totale de 600 mm, dont seulement 250 mm se trouvent dans un four tubulaire électrique. La température à l'intérieur du réacteur est mesurée au thermocouple ; elle est réglée et stabilisée à $\pm 5^\circ \text{C}$ près.

Le gaz vecteur est soit de l'air comprimé du laboratoire, soit de l'azote (qualité R) en bouteille. Son débit est réglé au moyen d'un débitmètre à bille. Avant de balayer le réacteur, le gaz vecteur traverse successivement un flacon-laveur contenant de l'acide sulfurique concentré et une colonne verticale garnie, dans l'ordre, de charbon actif, de pastilles de potasse caustique, et de chlorure de calcium anhydre.

Fig. 28 - SCHEMA DU MONTAGE A



- A - Débitmètre
- B - Flacon-laveur à acide sulfurique concentré
- C - Colonne de purification garnie, dans l'ordre : charbon actif, pastilles de soude, chlorure de calcium anhydre
- D - Vanne pour vide (essais sous azote)
- E - Réacteur tubulaire chauffé par le four électrique
- F - 1er flacon-laveur garni de laine de verre
- G - Sortie pour prise IR
- H, I - Flacons-laveurs contenant les solutions absorbantes.

A la sortie du réacteur, un certain nombre de flacons-laveurs servent à absorber les différents produits formés. Ce sont :

- toujours un premier flacon-laveur, garni de laine de verre pour arrêter les vésicules et les vapeurs de goudrons entraînés par le courant gazeux ;
- pour le dosage du gaz carbonique, 2 à 3 flacons-laveurs contenant chacun une solution saturée de baryte ;
- pour le dosage classique du gaz cyanhydrique, 2 à 3 flacons-laveurs à acide chlorhydrique $\frac{N}{5}$ à 3 N (pour fixer les amines entraînées) et un dernier absorbeur contenant une solution de soude caustique $\frac{N}{10}$ qui fixe le gaz cyanhydrique.

Une sortie, placée après le premier flacon-laveur est destinée aux prélèvements pour spectroscopie I.R.

3.2.1.2 Mode opératoire

Une fois la température voulue atteinte à l'intérieur du réacteur, on attend environ 30 mn pour avoir une bonne stabilisation, après quoi on retire le thermocouple et on purge l'ensemble de l'appareil par le gaz vecteur pendant 10 à 15 mn. Sans arrêter le courant gazeux, on introduit, le plus rapidement possible, la nacelle en quartz contenant 100 mg d'échantillon à dégrader et on la place, au moyen d'un fil de fer vers le centre du réacteur. On règle le débit de gaz vecteur à 3 l/h, sous une légère surpression (10-15 cm d'eau).

Pour les essais en atmosphère inerte (azote), on opère quelque peu différemment : après avoir purgé, on introduit la nacelle dans le réacteur, environ 10 cm en amont de la partie chauffée du réacteur, de façon que l'échantillon soit porté à 70-80°C. A l'aide d'un robinet à trois voies, on fait un vide assez poussé (quelques mm de Hg) dans le réacteur, ceci pendant 1 mn, au bout de laquelle on établit le courant d'azote pendant 3 mn, avant de refaire le vide.

Cette opération est répétée trois fois de suite ;

Après quoi, toujours en maintenant le courant d'azote, on pousse la nacelle vers le centre du réacteur au moyen d'un fil de fer et on règle le débit gazeux à 3 l/h.

Généralement, et suivant la température, la pyrolyse se fait au bout de 10 à 40 secondes ; on observe d'abondantes fumées qui se condensent sur les parois froides.

Parallèlement au dégagement des fumées, on observe un net accroissement du débit gazeux dans les flacons-laveurs, ceci pendant quelques minutes. Signalons que ces deux phénomènes semblent être rapides et discontinus.

La pyrolyse est maintenue 30 mn. On arrête alors le courant gazeux. La nacelle est récupérée et pesée. Le réacteur, après refroidissement, est rincé, soit par du diméthylsulfoxyde DMSO, soit par du tétrahydrofurane THF, pour dissoudre les goudrons. Le contenu des flacons-laveurs est récupéré pour dosage.

Signalons que pour chaque dosage de gaz carbonique ou de gaz cyanhydrique, il faut un essai séparé.

La récupération en trois phases distinctes des produits de pyrolyse facilite l'identification des différentes substances présentes.

3.2.1.3 Composition de la phase gazeuse

Les produits de pyrolyse gazeux, après passage dans le premier flacon-laveur rempli de laine de verre sont, soit recueillis dans une cellule à gaz IR, soit absorbés dans les différentes solutions pour être dosés quantitativement.

Le spectre IR de la phase gazeuse donne une vue d'ensemble sur la plupart des constituants gazeux des pyrolysats. La prise d'échantillon a été faite 2 mn après l'introduction de la nacelle, au moyen d'une cellule à gaz de 10 cm de longueur et à fenêtres en NaCl. Ce temps de 2 mn a été choisi car il correspond au dégagement maximal de gaz, compte tenu du débit du gaz vecteur et le volume mort existant entre la nacelle et la cellule à gaz ; en effet, des prélèvements effectués au bout de 1 mn, 3 mn et 5 mn ne décèlent que du gaz carbonique (en faibles quantités), à l'exclusion de toute autre substance.

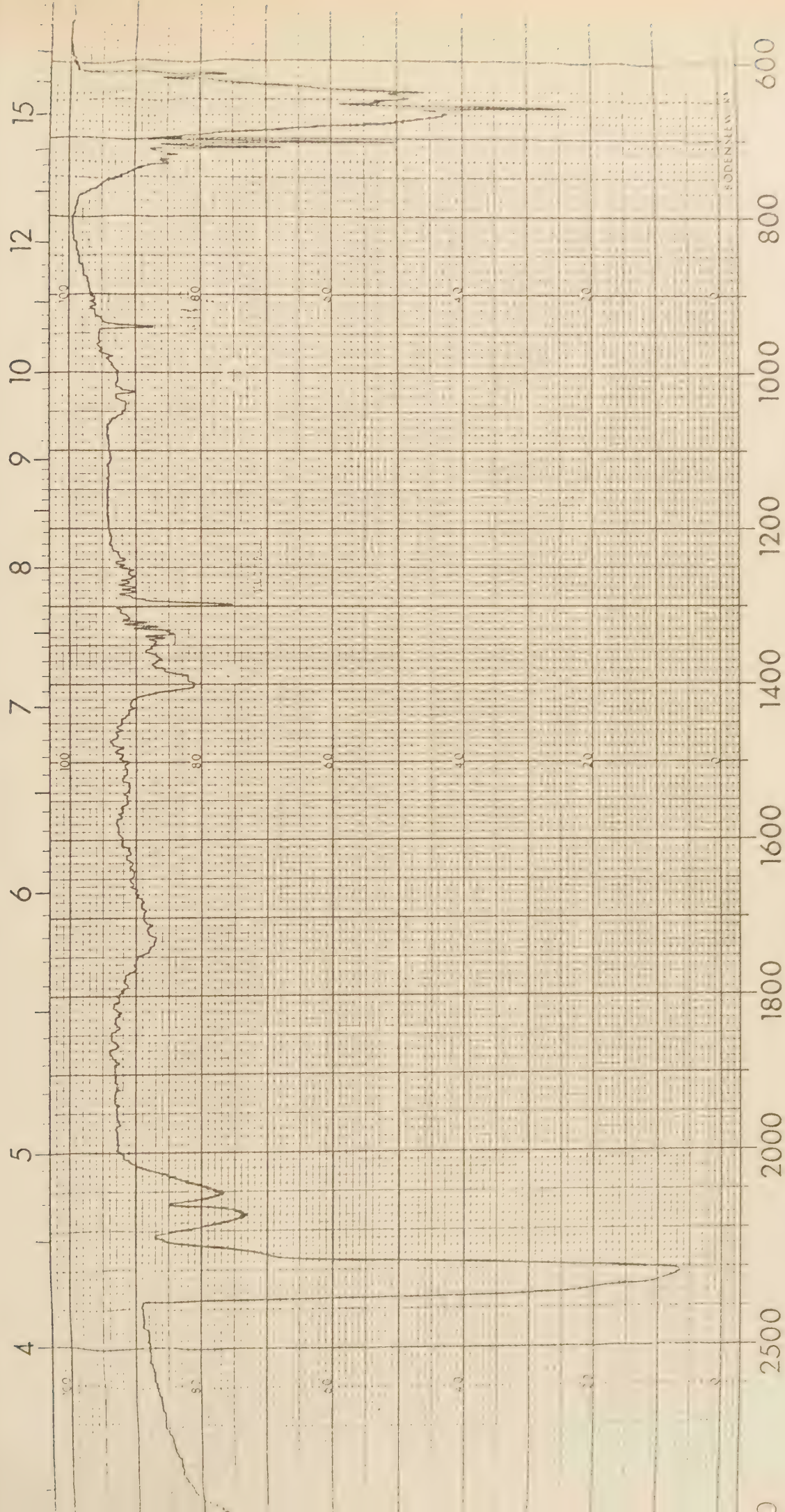


FIG. 29 SPECTRES IR des PYROLYSATS GAZEUX à 600°C (dans l'air et dans l'azote)
POLYURETHANNE à base d'ETHYLENE-GLYCOL

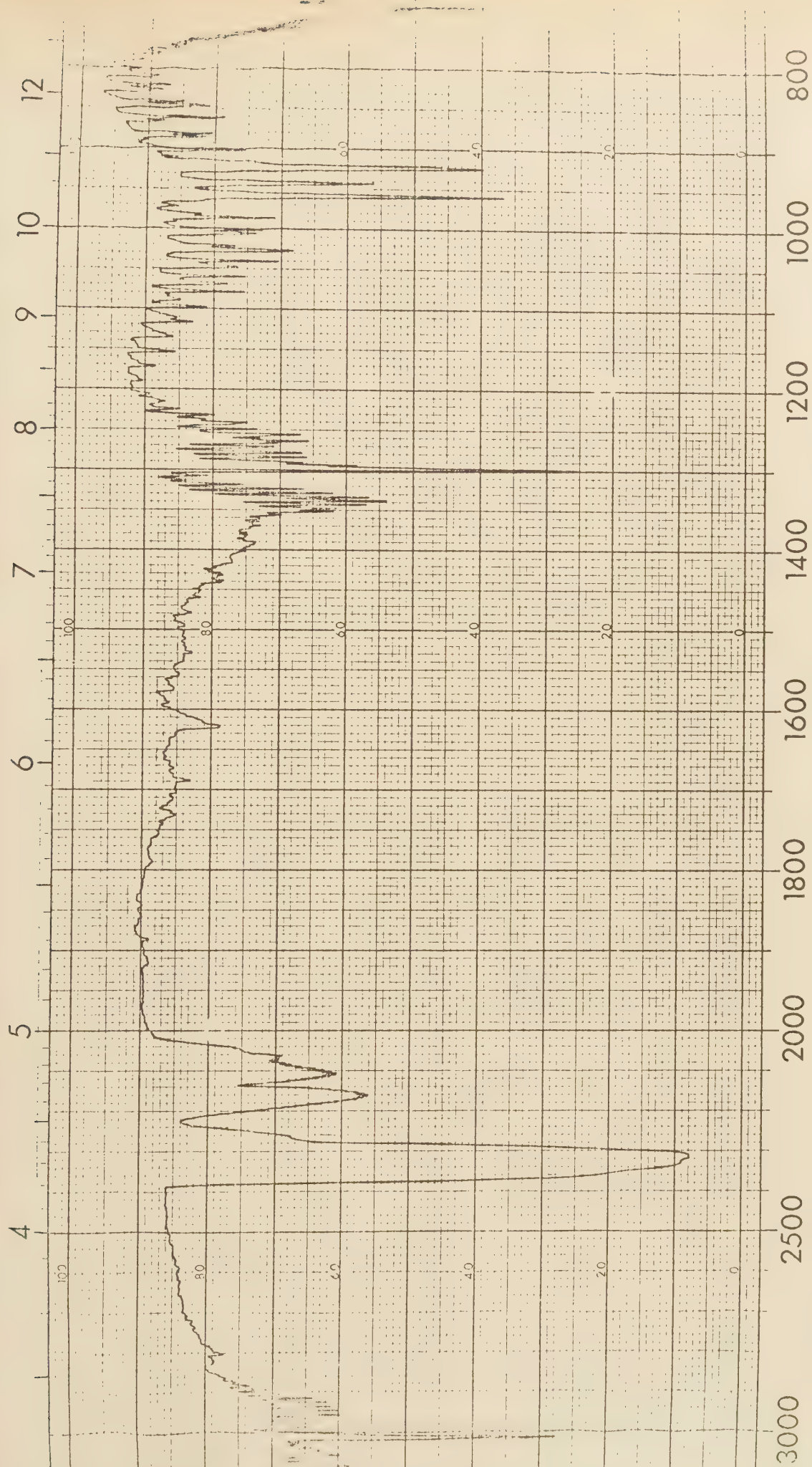


FIG. 30 SPECTRES IR des PYROLYSATS GAZEUX à 900°C (dans l'air et dans l'azote)
POLYURETHANNE à base d'ETHYLENE-GLYCOL

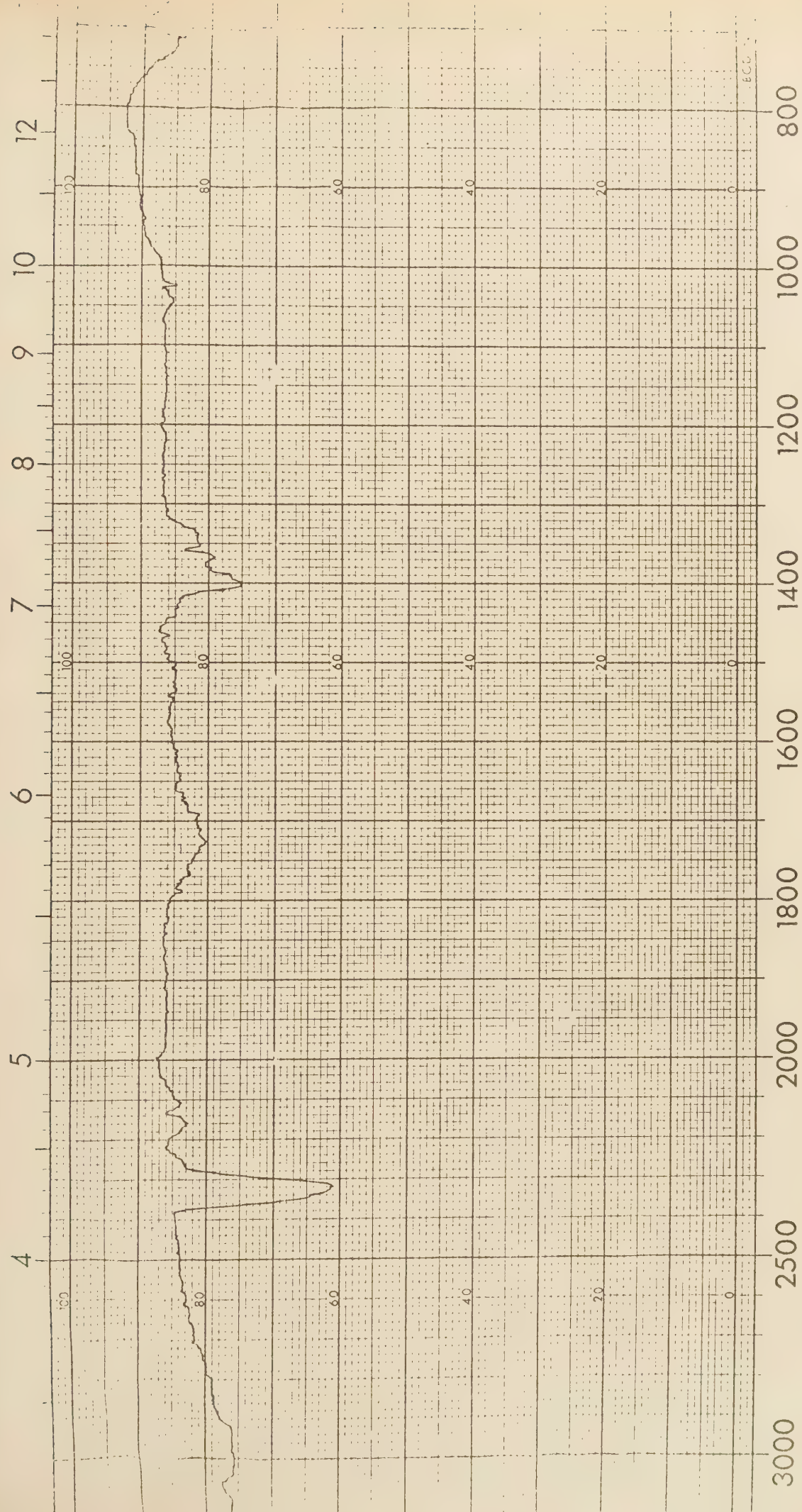


FIG. 31 SPECTRES IR des PYROLYSATS GAZEUX à 400°C (dans l'air et dans l'azote)
POLYURETHANNE à base d'HEXANE-1,6,-DIOL



FIG. 32 SPECTRES IR des PYROLYSATS GAZEUX à 800°C (dans l'air et dans l'azote,
POLYURETHANE à base de DECANE-1,10.-DIOL

TABLEAU VII

PRINCIPALES BANDES I.R DES GAZ RENCONTRES DANS LA PHASE GAZEUSE

Substance identifiée	Formule chimique	Principales bandes d'absorption I.R en cm^{-1}	Observations
Gaz carbonique	CO_2	3700, 3600, 2300-2320, 660	
Oxyde de carbone	CO	2160, 2100	Structure fine
Méthane	CH_4	3010, 1298	Structure fine Bandes SPQ
Ethylène	C_2H_4	930	Structure fine Bandes SPQ
Acétylène	C_2H_2	1320-1350, 720	Structure fine
Méthanol	CH_3OH	1000-1050, 2850	Bandes SPQ
Formaldéhyde	HCHO	1720-1750	Peu spécifique
Acide formique	HCOOH	2200-2300, 1700-1750	Peu spécifique
Acétaldéhyde	CH_3CHO	1720-1750	Peu spécifique
Gaz cyanhydrique	HCN	3300, 705	Structure fine Bandes SPQ
Ammoniac	NH_3	968, 921	Structure fine
Anhydre sulfureux	SO_2	1340-1375	Bandes SPQ

Les Fig. 29 à 32 montrent quelques spectres d'absorption IR obtenus à différentes températures, dans l'air et dans l'azote. Le tableau VII donne la liste des principaux gaz détectés par IR, avec les longueurs d'onde des principales bandes d'absorption.

- Le gaz carbonique

Le gaz carbonique CO_2 , identifié par IR, est présent dans les produits de pyrolyse dès 200°C . Il a été dosé par gravimétrie, au moyen d'une solution aqueuse saturée de baryte ; le carbonate de baryum BaCO_3 formé, précipite ; après filtration, le résidu est lavé, séché puis pesé.

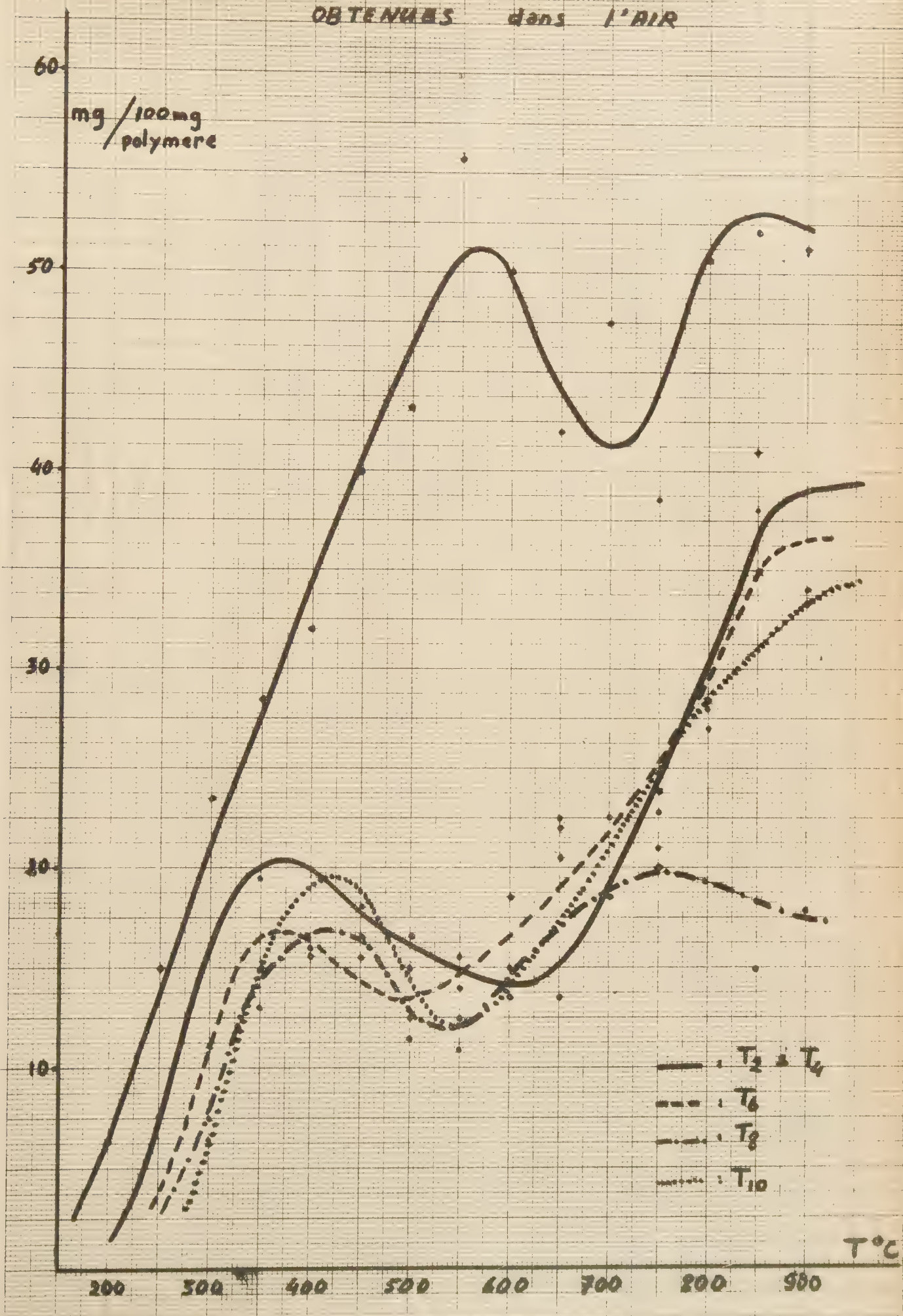
Les graphiques des Fig. 33 et 34 montrent l'évolution de la quantité de gaz carbonique en fonction de la température, quantité obtenue après 30 mn de pyrolyse de 100 mg de polyuréthane.

Les observations suivantes découlent de ces courbes :

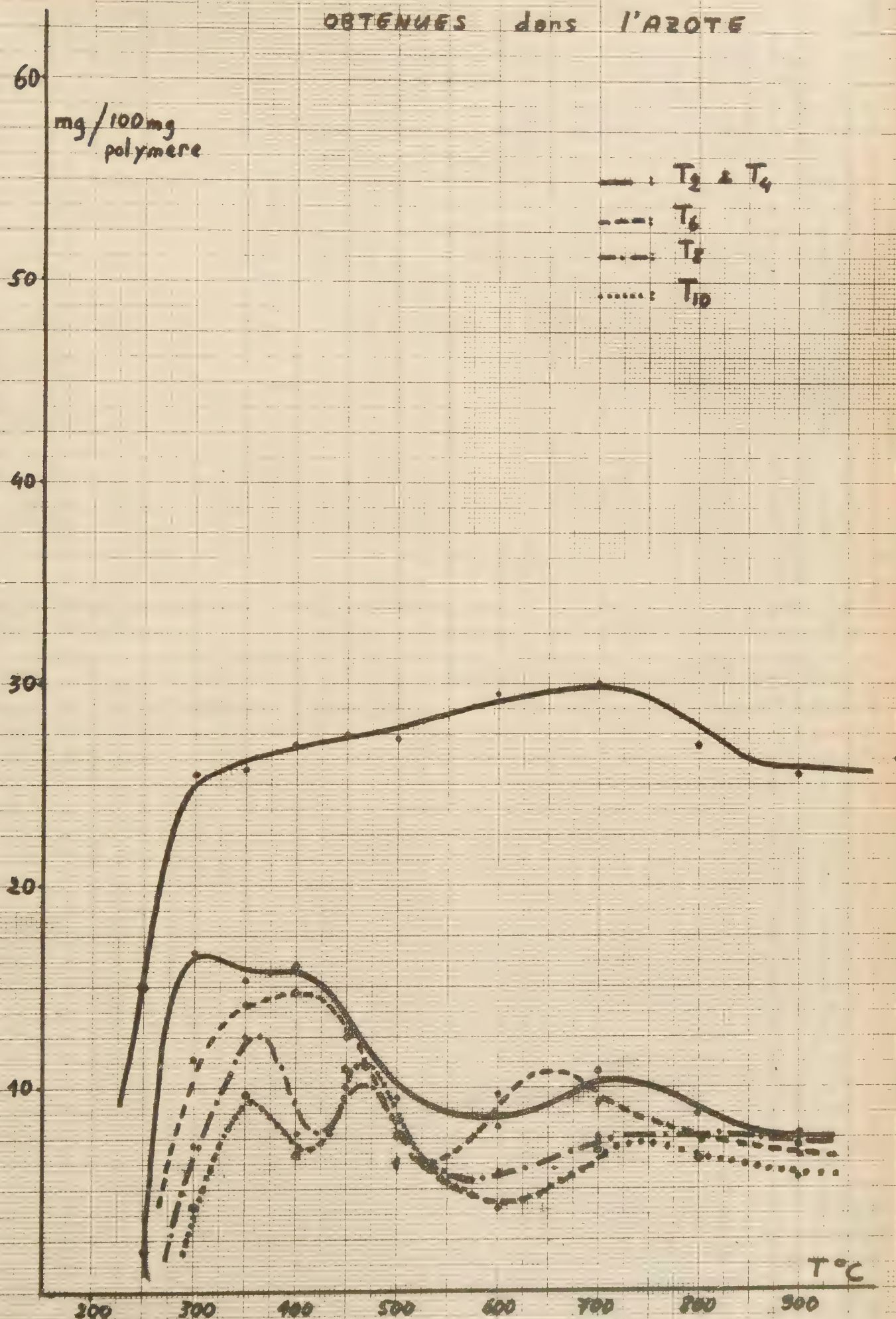
- . les quantités de gaz carbonique formées sont plus importantes dans l'air que dans l'azote, surtout aux températures élevées (au-delà de $300-350^\circ \text{C}$) ; ces quantités diminuent lorsque la longueur de la chaîne carbonée du diol augmente.
- . toutes les courbes présentent un maximum situé entre 300 et 450°C , (sauf pour les polyuréthanes à base d'éthylène-glycol pour lesquels le maximum est à $600-700^\circ \text{C}$), et un deuxième maximum situé au-delà de 700°C . Dans l'air, le deuxième maximum est plus important que le premier, alors que dans l'azote, c'est l'inverse.
- . dans la première phase du dégagement de gaz carbonique (températures inférieures à 350°C), les branches ascendantes des courbes sont linéaires et sensiblement parallèles, quelle que soit la nature du diol de départ. Cette pente est plus importante dans l'azote que dans l'air.

Il semble donc que le gaz carbonique est l'un des premiers produits qui se forme dès 200°C ; sa formation suit une loi linéaire assez simple jusqu'à $350-400^\circ \text{C}$, mais au-delà, des réactions secondaires viennent se greffer (combustion du polymère et de certains produits de pyrolyse).

OBTENUES dans l'AIR



OBTENUES dans l'AZOTE



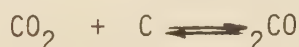
La perte de poids importante observée par thermogravimétrie (voir § 3.1.1.2) correspond donc à ce dégagement de gaz carbonique.

- L'oxyde de carbone

L'oxyde de carbone est détecté par IR dès 400° C, dans l'air aussi bien que dans l'azote ; sa teneur dans la phase gazeuse augmente rapidement avec la température, comme on le voit sur la Fig. 35. Pour une température donnée, cette teneur diminue lorsque le nombre de carbone du diol augmente.

Enfin, quelle que soit la température de l'échantillon, les concentrations en oxyde de carbone sont plus importantes dans l'air que dans l'azote.

Remarquons que l'apparition de l'oxyde de carbone correspond approximativement à la première branche descendante des courbes de gaz carbonique (Fig. 33 et 34). Deux explications sont possibles pour expliquer l'origine de cet oxyde de carbone : soit une combustion incomplète du polymère et du résidu, soit encore l'équilibre :



- Les hydrocarbures et leurs dérivés oxygénés

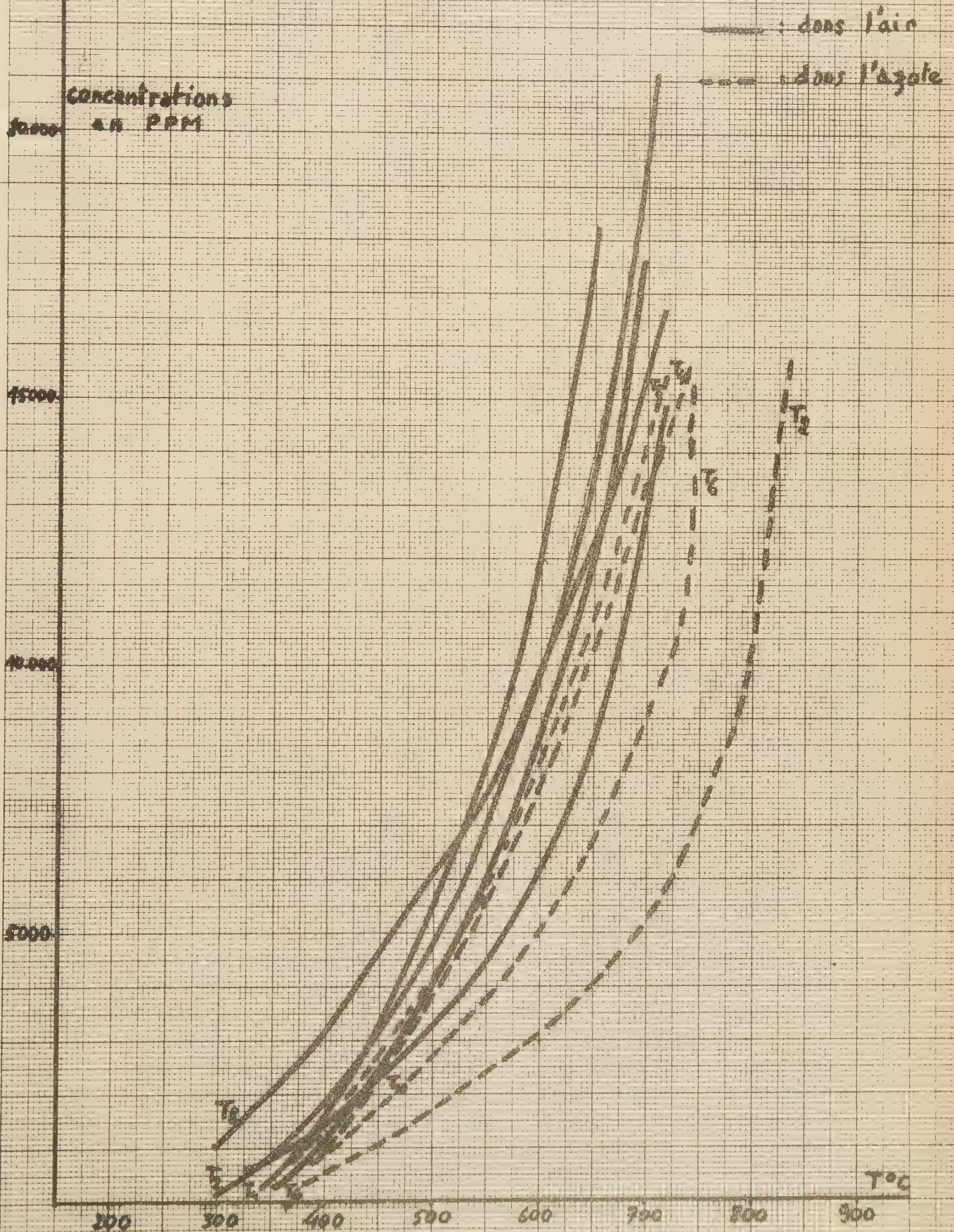
Le méthane CH_4 et l'éthylène C_2H_4 sont détectés par IR, à des concentrations souvent importantes. Ils apparaissent dès 300-350° C, dans l'air aussi bien que dans l'azote et leur concentration dans la phase gazeuse croît avec la température.

La présence de l'acétylène C_2H_2 ne peut être affirmée avec certitude, du moins à partir des spectres d'absorption IR.

Parmi les alcools, seul le méthanol CH_3OH est identifié ; il se forme dans l'air et dans l'azote, dès 400° C.

L'acétaldéhyde CH_3CHO est identifié par IR dès 400-500° C ; sa teneur dans la phase gazeuse augmente avec la température jusqu'à environ 600-700° C, puis décroît ; il disparaît au-delà de 800° C. Les polyuréthanes à base d'éthylène-glycol ne donnent pas d'acétaldéhyde.

Fig. 35 TENEURS en OXYGE de CARBONE
dans les gaz de Pyrolyse



- La formaldéhyde HCHO et l'acide formique HCOOH sont présents en faibles quantités jusqu'à 700°C ; au-delà de cette température, leurs bandes d'absorption IR sont absentes des spectres.

- L'Ammoniac

Le gaz ammoniac NH_3 est détecté, en très faibles quantités, à des températures supérieures à $600-700^\circ \text{C}$, sa teneur augmente avec la température.

Aucune bande d'absorption d'amine n'est détectée sur les spectres IR.

- Le gaz cyanhydrique

Le gaz cyanhydrique HCN est identifié par IR. Nous avons essayé de le doser quantitativement, de la façon suivante : après absorption de ce gaz par une solution aqueuse de soude caustique $\frac{\text{N}}{10}$ (voir § 3.2.1.1) puis après avoir ramené le pH de cette solution à 11, l'ion cyanure CN^- est dosé en présence de Rhodanine, au moyen d'une solution de nitrate d'argent à $0,327 \text{ g/l}$ (1 ml de cette solution correspond à $0,1 \text{ mg}$ de CN^-). Le virage est net et la réaction semble être assez spécifique ; cependant, la présence d'amines en excès fausse les mesures, d'où la nécessité de piéger ces dernières au moyens de flacons-laveurs à acide chlorhydrique. Mais ce piégeage semble fausser le dosage ; en effet, en maintenant 2 à 3 flacons-laveurs à acide sulfurique, le dosage indique l'absence de cyanures, alors que le spectre IR possède des bandes de gaz cyanhydrique ; en éliminant ce piégeage, ou éventuellement en conservant 1 flacon-laveur à acide chlorhydrique, le dosage conduit à des concentrations élevées en gaz cyanhydrique, résultats compatibles avec les quantités de polyuréthannes engagées.

Devant ces résultats entachés d'erreurs provenant du dosage chimique, nous nous sommes contentés de résultats quantitatifs obtenus à partir des spectres IR ; ces résultats, moins précis que le dosage chimique, donnent cependant une bonne idée de la concentration maximale en gaz cyanhydrique susceptible d'être rencontrée à un moment donné dans les gaz de pyrolyse.

TABLEAU VIII

CONCENTRATIONS EN GAZ CYANHYDRIQUE DES PYROLYSATS GAZEUX

Polyuréthane à base	Nature de l'atmosphère	Teneurs en gaz cyanhydrique de la phase gazeuse (p.p.m)		
		400°C	600°C	800°C
d'ETHYLENE-GLYCOL	Air	0	850	2 000
	Azote	0	450	2 400
de BUTANE-1,4-DIOL	Air	0	500	1 300
	Azote	0	150	1 200
d'HEXANE-1,6-DIOL	Air	0	550	1 900
	Azote	0	250	2 250
d'OCTANE-1,8-DIOL	Air	0	400	1 200
	Azote	0	200	1 650
de DECANE-1,10-DIOL	Air	0	75	1 000
	Azote	0	300	850

Les teneurs en gaz cyanhydrique dans la phase gazeuse, calculées à partir des spectres IR, sont groupées sur le tableau VIII.

Rappelons que ces prélèvements sont effectués 2 minutes après le début de la pyrolyse, autrement dit, les concentrations trouvées sont certainement des valeurs maximales, la composition de la phase gazeuse variant avec le temps. Des traces de cyanogènes sont observées quelquefois.

On constate que le gaz cyanhydrique, absent à 400°C, ne se forme qu'à partir de 500°C ; les quantités présentes augmentent avec la température.

D'une façon générale, il y a plus de gaz cyanhydrique dans les pyrolysats obtenus en atmosphère inerte que ceux dans l'air.

Remarquons les quantités importantes de gaz cyanhydrique présentes dès 600°C, ces quantités étant très supérieures aux valeurs limites de concentration (10 ppm (69)) admises par les hygiénistes.

- Divers

Dans certains spectres IR, on décèle des bandes correspondant à l'anhydride sulfureux SO_2 . Ce gaz, qui semble être présent quelques fois en très faibles quantités, provient très certainement du solvant diméthylsulfoxyde $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$, non complètement éliminé dans certains échantillons.

Des bandes de vapeur d'eau sont également présentes, surtout pour les pyrolyses dans l'air.

3.2.1.4 Composition des goudrons

La pyrolyse des polyuréthannes dégage, en quantité importante, des fumées et des vapeurs qui se déposent sur les parois froides du réacteur et donnent un liquide goudronneux jaune-brun à brun foncé. Une partie de ces goudrons se carbonisent, mais le reste est soluble dans certains solvants.

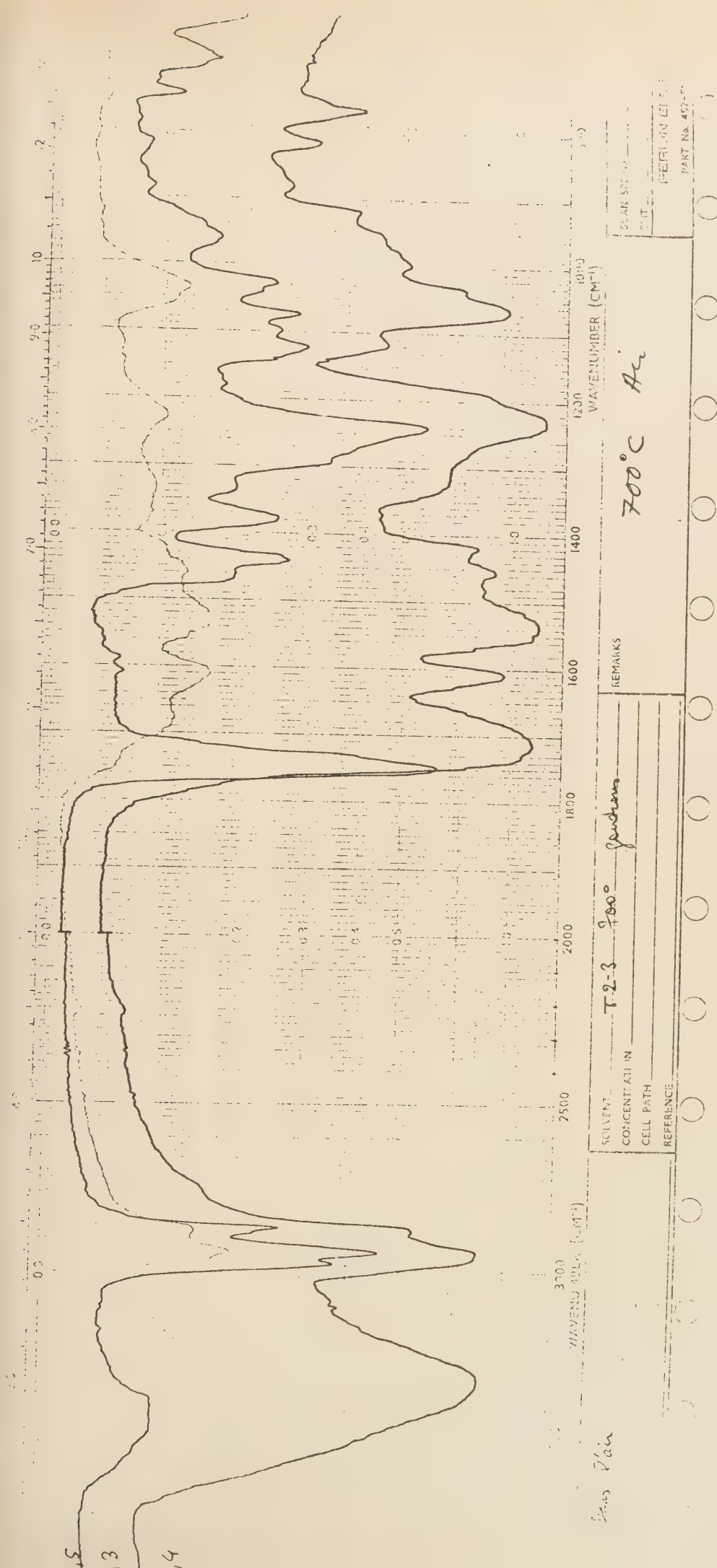


FIG. 37

SPECTRES IR des GOUDRONS

POLYURETHANES à base

obtenus à 700°C dans l'air

d'ETHYLENE-GLYCOL ($T_{2,3}$)

de BUTANE-1,4-DIOL ($T_{4,5}$)

d'HEXANE-1,6-DIOL ($T_{6,4}$)

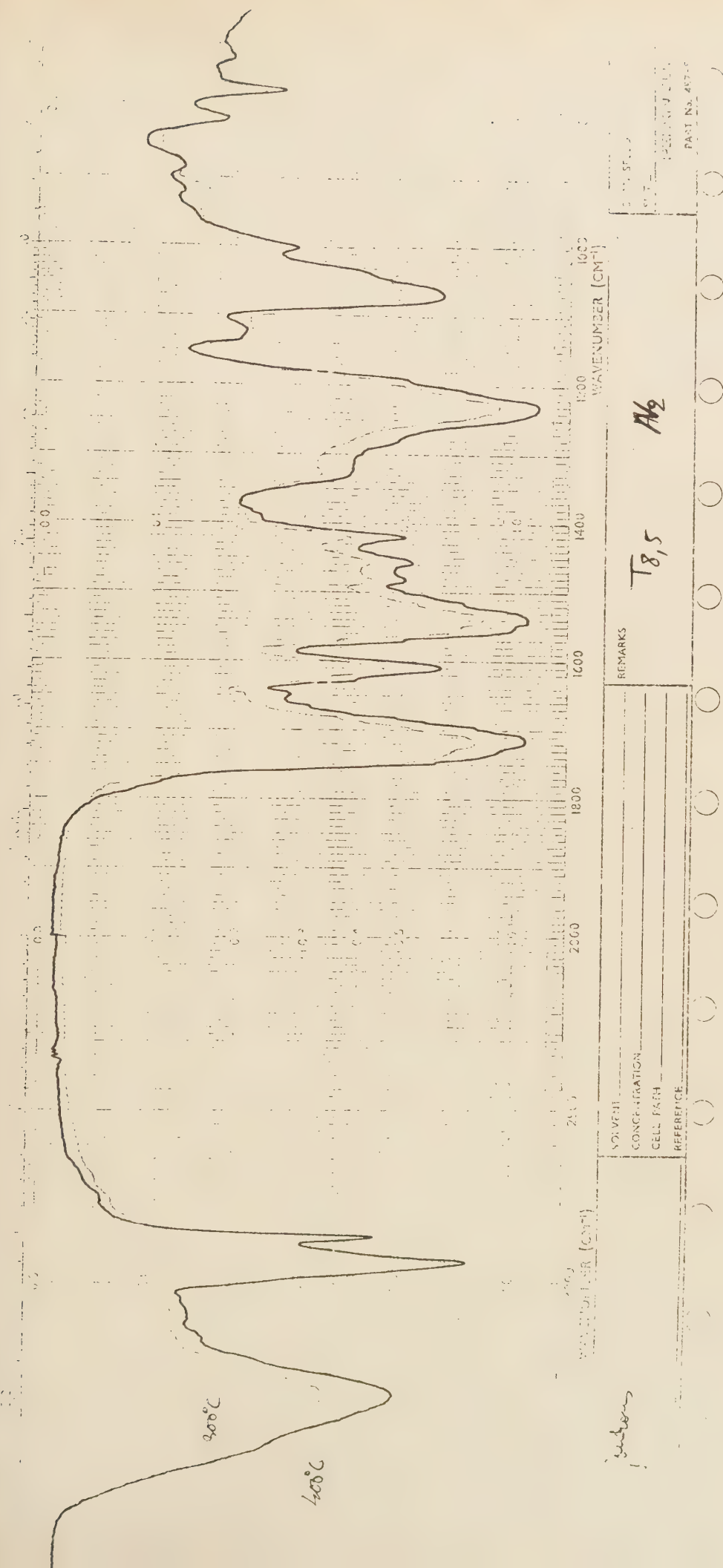
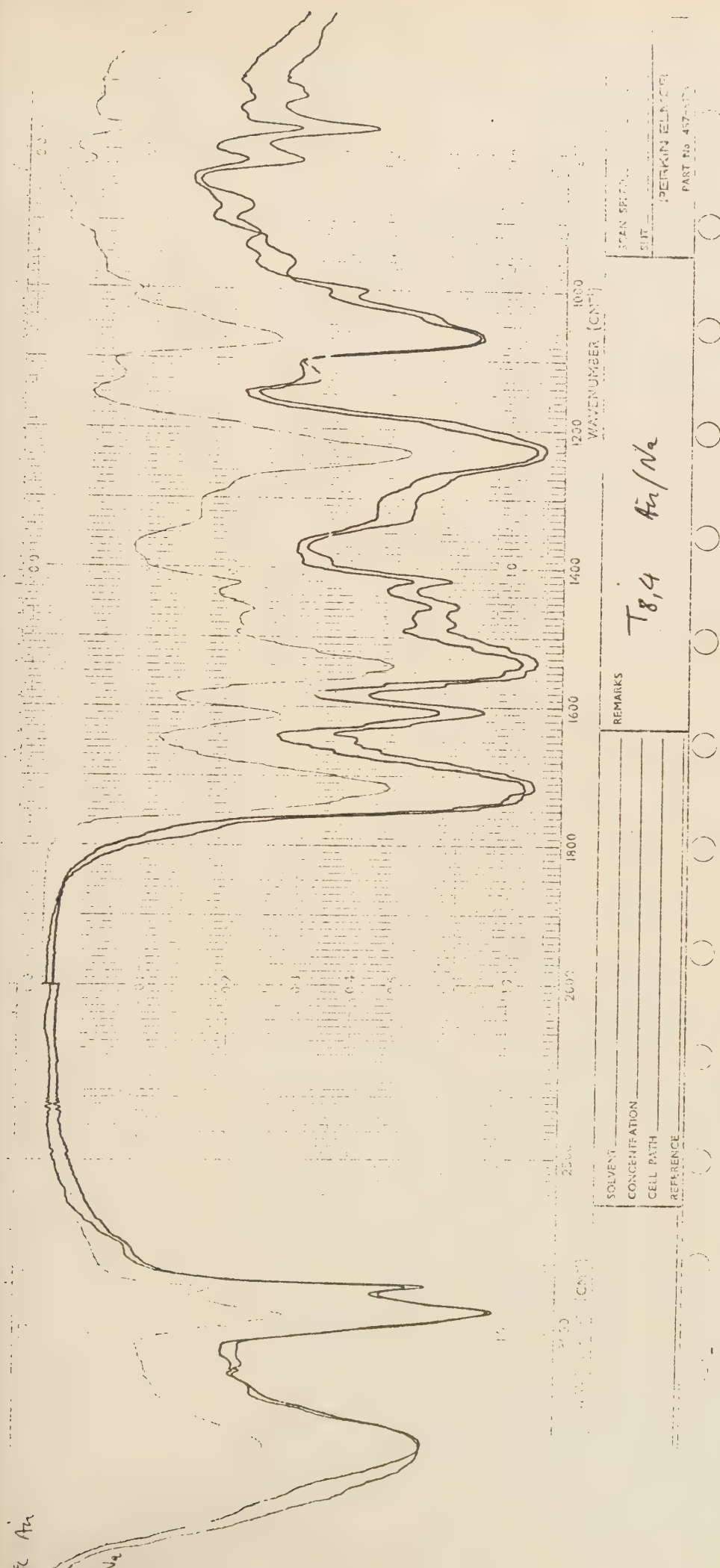


FIG. 38 SPECTRES IR des GOUDRONS obtenus à 300°C et 400°C dans l'ogote
POLYURETHANNE à base d'OCTANE-1,8-DIOL



SOLVENT		REMARKS	
CONCENTRATION		T _{8,4} Ar/Na	
CELL PATH			
REFERENCE			
SPAN SPEC.		PERKIN ELMER	
SIT		PART NO. 417-517	

FIG. 39 SPECTRES IR des Goudrons obtenus à 500°C et 600°C dans l'air et dans l'azote

POLYURETHANNE à base d'OCTANE-1,8,- DIOL

Par élévation de la température de pyrolyse, la couleur de ces goudrons fonce et leur solubilité dans les solvants (diméthylsulfoxyde, tétrahydrofuranne, diméthylformamide, acétone)diminue.

Pour une température donnée, la couleur s'éclaircit lorsque la longueur de la chaîne carbonée du diol augmente.

- Identification par sepctrophotométrie I.R

Les goudrons ont été :

- . soit recueillis à la spatule, puis écrasés entre deux fenêtres de NaCl ;
- . soit dissous dans du tétrahydrofuranne, puis les solutions ont été évaporées sur une pastille de KBr ; le goudron forme un film sur la pastille.

Les spectres IR ont été tracés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 621, entre $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ et 600 cm^{-1} . Quelques exemples de spectres se trouvent sur les Fig. 36 à 39.

Les spectres des goudrons obtenus par pyrolyse dans l'air ou dans l'azote sont très comparables à ceux correspondant aux échantillons de polyuréthane (voir Fig. 3 à 7), à ceci près que, dans le cas des goudrons, les bandes d'absorption des groupes -NH- semble quelque peu exaltées. Les goudrons sont donc constitués essentiellement d'uréthannes ou de polyuréthannes, contenant en plus, mais certainement en faibles quantités, des amines aromatiques.

Cette présence d'amines a été confirmée et leur nature précisée par la chromatographie sur couche mince et la chromatographie en phase gazeuse.

- Identification par les techniques chromatographiques

La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur des plaques de verre avec une couche de 0,3 mm d'épaisseur de gel de silice (MERCK G) et sur film KODAK 6061 (gel de silice de 0,1 mm d'épaisseur).

Le solvant utilisé est un mélange 50/50 de benzène et d'acétone. Le révélateur le plus approprié (26, 27) semble être le p. diméthyl-amino-benzaldéhyde en solution chlorhydrique qui révèle en jaune au rouge, surtout après chauffage à l'étuve à 90-100° C pendant 30 mn.

La chromatographie en phase gazeuse (solide-gaz) a été faite sur un appareil VARIAN 1740 à ionisation de flamme, sous courant d'azote 40 ml/mn. Les conditions opératoires sont :

- injection à 290° C
- détection à 275° C
- four à 260° C
- colonnes chromatographiques en acier inox, remplies de chromosorb 103 (polystyrène réticulé spécial pour séparation d'amines).

Ces deux techniques chromatographiques ont donné des résultats similaires : à côté des polyuréthanes, il y a des amines aromatiques, plus spécialement la toluylène-2,4-diamine, présente dans tous les cas et surtout entre 300 et 600° C. On détecte également, mais en faibles quantités :

- . des toluidines (présomptions pour la forme méta),
- . de l'aniline,
- . des traces de-2,6-toluylène diamine
- . des traces d'une amine légère non identifiée.

Notons que :

- . par élévation de la température de pyrolyse, la teneur en amines des goudrons diminue ; de même, la teneur en-2,4-toluylène diamine baisse, alors que celle des toluidines et de l'aniline croît ;
- . par allongement de la chaîne carbonée du diol, la teneur en 2,4-toluylène diamine semble diminuer, alors que celle des toluidines et de l'aniline augmente ;
- . nous n'avons observé aucune différence sensible dans la composition des goudrons obtenus dans l'air et ceux obtenus dans l'azote.

Nous pouvons, d'ores et déjà suggérer que la décomposition thermique des polyuréthannes se fait suivant une réaction de décarboxylation, avec formation, à côté du gaz carbonique, d'amines aromatiques et d'hydrocarbures non saturés. Lorsque l'échantillon de polymère se trouve brusquement porté à la température du réacteur, il y a dégagement rapide de gaz carbonique qui boursoufle le polymère ramolli, le pulvérise presque et l'entraîne sous forme de fumées qui se déposent sur les parois pour donner les goudrons.

3.2.1.5 Composition des résidus

Le résidu est le produit qui se trouve dans la nacelle en fin de pyrolyse. Suivant la température à laquelle la dégradation a eu lieu, l'aspect et la solubilité des résidus changent.

Ainsi, ceux obtenus à 200° C sont vitreux, légèrement jaunâtres et entièrement solubles dans le tétrahydrofuranne.

A 250°C, les résidus sont colorés en brun et légèrement solubles dans le tétrahydrofuranne.

A 300°C et à plus hautes températures, les résidus sont fortement colorés en brun foncé. Ils sont pulvérulents et boursouflés (rappellent le charbon de sucre) ; ils sont insolubles dans le tétra hydrofuranne et dans le diméthylsulfoxyde.

A très hautes températures (800, 900°C) et surtout dans l'air, on ne retrouve plus de résidus, certainement par suite de la combustion de ce dernier.

Ces résidus ont été étudiés par deux techniques analytiques : dosage élémentaire C, H et N et spectrophotométrie IR.

Le dosage élémentaire C et H a été fait sur un banc de micro-analyse type LEVY (appareil de fabrication HERMANN-MORITZ) sur 10 mg de produit, sous courant d'oxygène. L'azote a été dosé par la méthode de KJELDAHL sur 10 à 20 mg de résidu, dans un appareillage semi-micro.

TABLEAU IX

COMPOSITION CENTESIMALE EN C, H, N et O DES RESIDUS OBTENUS PAR PYROLYSE DANS L'AIR

Températures et composition Polymères	300° C					350° C					400° C					450° C				
	% C	% H	% N	% O		% C	% H	% N	% O		% C	% H	% N	% O		% C	% H	% N	% O	
T ₂	68,6	6,3	16,9	8,2		66,7	4,6	16,4	12,3		68,2	3,8	18,6	9,4		--	-	19,9		
T ₄	66,6	5,1	17,9	10,4		63	4,3	16,7	16,0		60,2	3,3	16,9	19,6		46,5	ε	21,3	32,2	
T ₆	69	7,0	15,8	8,2		66,4	5,3	15,3	13,0		67,4	4,6	15,5	12,5		65,2	3,1	15,5	16,2	
T ₈	64,9	7,0	7,9	20,3		67,2	4,9	13,1	14,8		--	-	--	--		47,6	2,5	--	--	
T ₁₀	65,4	7,3	8,8	18,5		65,5	5,1	12,6	16,8		58,8	2,4	12,5	26,3		--	-	13	--	

La minéralisation par l'acide sulfurique à l'ébullition nécessite 4 à 5 heures. Les teneurs en C, H, N et O entre 300 et 450°C sont groupées sur le tableau IX.

La spectrophotométrie IR a été utilisée avec peu de succès, car, d'une part, les bandes obtenues manquent de finesse et, d'autre part, pour certains résidus (notamment ceux obtenus à températures élevées), la préparation des échantillons est difficile, car ces résidus sont durs, insolubles dans la plupart des solvants et se prêtent mal à la technique de pastillage au KBr. Les résidus obtenus à basses températures (jusqu'à 300°C) sont mous et sont écrasés entre deux fenêtres en NaCl ou encore sont dissous dans du tétrahydrofurane, pour donner des films après évaporation du solvant.

Pour les autres résidus, c'est la technique du pastillage au KBr qui a été retenue. Les Fig. 40 à 43 montrent quelques spectres enregistrés sur un spectrophotomètre PERKIN ELMER 621, entre 4 000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} .

Notons que :

- La teneur en azote des résidus augmente avec la température et diminue lorsque la chaîne carbonée du diol s'allonge. Ces teneurs en azote sont très différentes de celles calculées théoriquement, en supposant les résidus constitués de carbodiimides ; ainsi, par exemple, pour les polyuréthannes à base d'éthylène-glycol, la teneur en azote des résidus se situe, vers 16 et 20 %, entre 300 et 450 °C, alors que celle des carbodiimides correspondants est de 43-45 %. Il en est de même pour les groupes allophanates et urée dont les teneurs théoriques en azote sont nettement supérieures aux valeurs trouvées expérimentalement.
- La teneur en carbone reste à peu près constante ; on remarque cependant une légère baisse aux températures supérieures à 400° C.

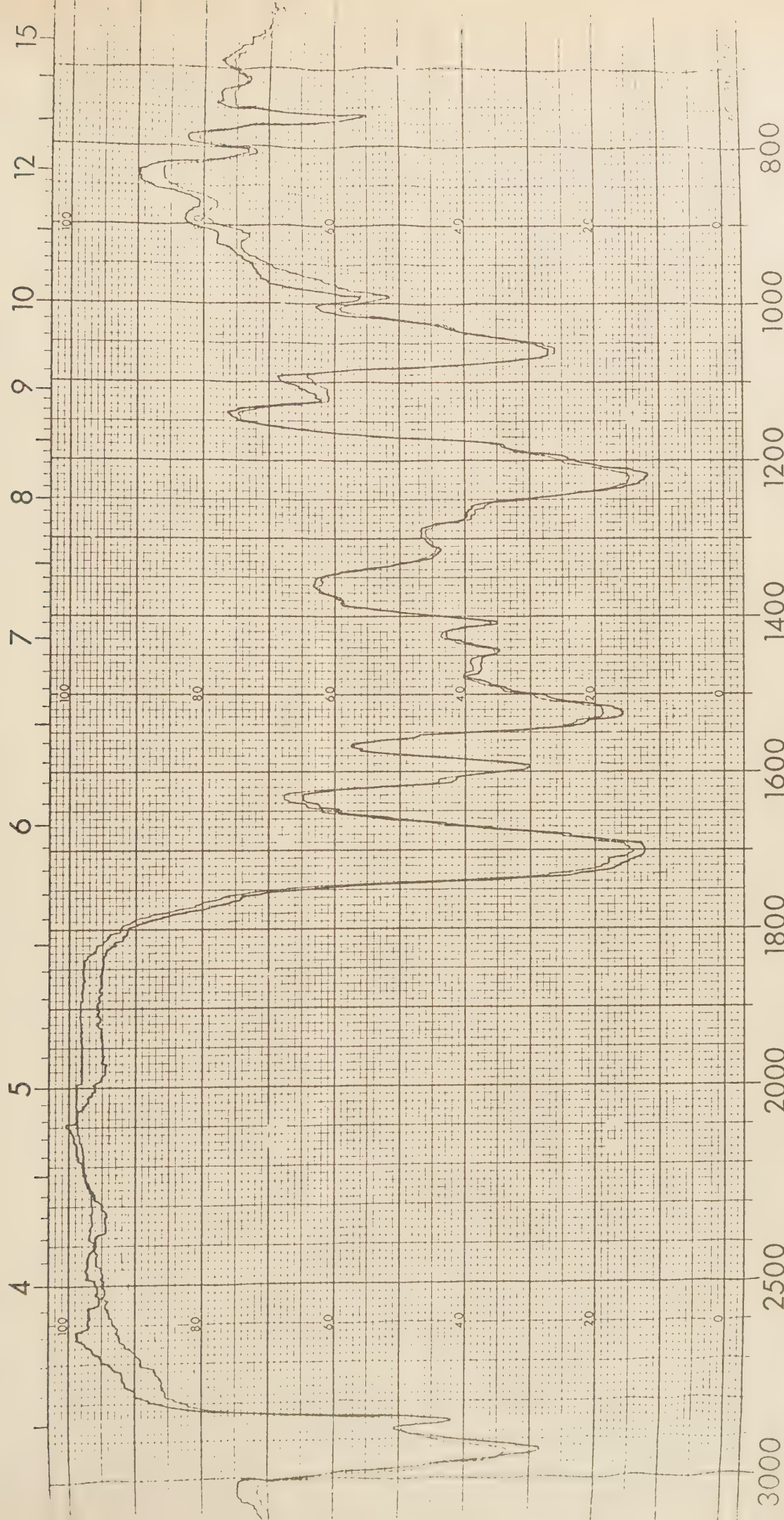


FIG. 40 SPECTRES IR des RESIDUS obtenus à 250°C dans l'air
 POLYURETHANES à base d'ETHYLENE-GLYCOL
 d'OCTANE-1,8-DIOL
 de DECANE-1,10-DIOL

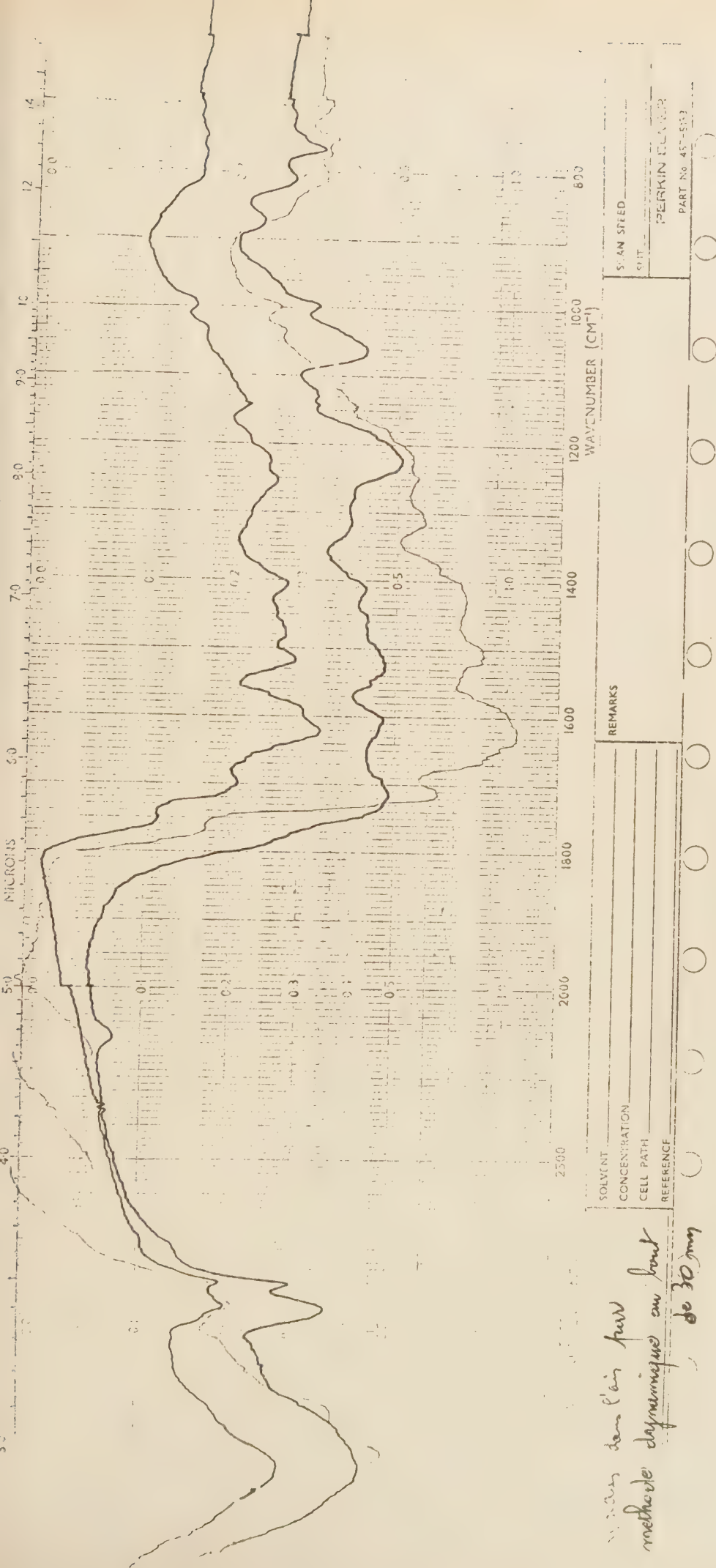


FIG. 41

SPECTRES IR des RESIDUS obtenus à 300°C dans l'air

POLYURETHANES à base d'ETHYLENE-GLYCOL
de BUTANE-1,4,- DIOL
d'HEXANE - 1,6,- DIOL

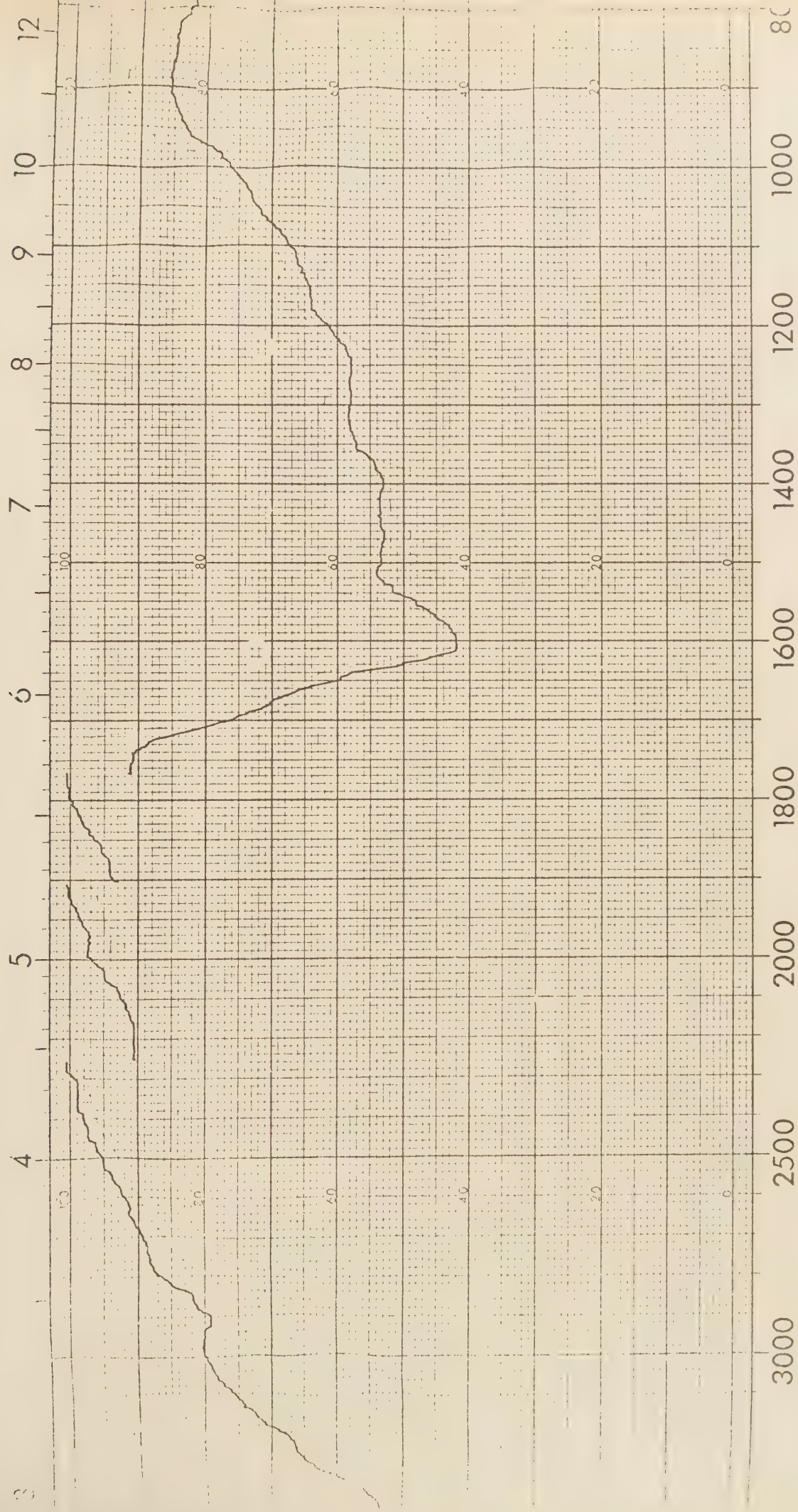


FIG. 42 SPECTRES IR des RESIDUS obtenus à 350°C et 400°C dans l'azote
POLYURETHANNE à base d'ETHYLENE-GLYCOL

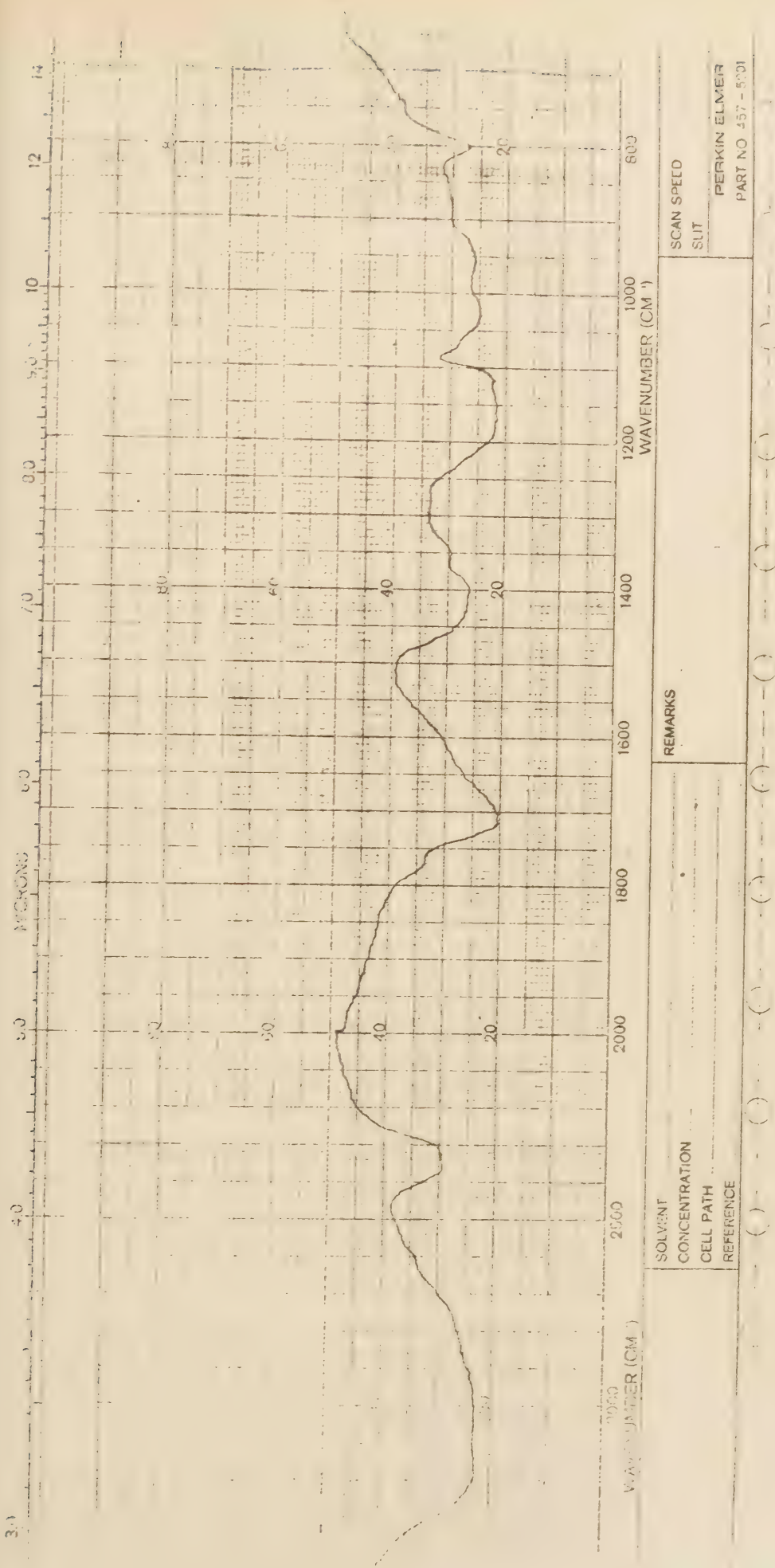


FIG. 43 SPECTRES IR des RESIDUS obtenus à 700°C dans l'azote
POLYURETHANNE à base DIETHYLENE-GLYCOL

SOLVENT		REMARKS	SCAN SPEED SLIT
CONCENTRATION			
CELL PATH			
REFERENCE		PERKIN ELMER PART NO 457-5501	

- La teneur en hydrogène diminue sensiblement lorsque la température de pyrolyse augmente.
- Les teneurs en oxygène, calculées par différence, semblent augmenter avec la température (jusqu'à 450°C), ce qui laisse supposer la présence de produit d'oxydation, autrement dit, la présence éventuelle des groupes tels -CO-, -O-, -NO, etc.
- Les spectres IR des résidus (surtout ceux obtenus à moins de 400°C) présentent des bandes correspondant aux fonctions -CO- (entre 1700 et 1600 cm⁻¹), -NH- (entre 3500 et 3000 cm⁻¹ et 1600-1500 cm⁻¹), -C-H (entre 3000 et 2800 cm⁻¹).
 Aux basses températures (entre 200 et 300°C), les spectres des résidus sont très voisins à ceux des goudrons. Mais, au fur et à mesure que la température de pyrolyse augmente, les spectres deviennent difficiles à interpréter, les bandes perdant de leur finesse ; il y a tendance à la disparition des bandes >C-H , >C=O et renforcement des bandes du noyau aromatique (vers 1600 cm⁻¹ et 1500 cm⁻¹) et des amines. Les bandes correspondant aux isocyanates -NCO (2270 cm⁻¹), carbodiimide -N=C=N- (2120 cm⁻¹), urée >N-CO-N< (1640 cm⁻¹) et allophanate



sont absentes des spectres, sauf dans quelques cas pour lesquels on observe un léger décrochement entre 2300 et 2100 cm⁻¹, correspondant probablement à des traces (inférieures à 1 pour mille) d'isocyanates, de carbodiimide ou de nitriles.

Il semble donc que nos résidus, constitués essentiellement d'uréthannes et d'amines à basses températures (200-300°C) s'enrichissent au fur et à mesure que la température croît, en substances aromatiques azotées ; ces résidus sont exempts d'isocyanates et de leurs dérivés.

3.2.2 Etude expérimentale avec le montage B

3.2.2.1 Description de l'appareillage

Le montage B est utilisé exclusivement couplé avec la chromatographie à détection galvanique (osmopile). Il dérive du montage A, mais ses dimensions sont plus réduites.

Le schéma de l'appareillage complet avec l'osmopile se trouve sur la Fig. 44 a.

Le réacteur est un petit tube cylindrique en silice, d'une longueur totale de 260 mm et dont la moitié a un diamètre de 10 mm et l'autre moitié de 7 mm. L'extrémité large est reliée au moyen d'un tuyau fin en silicone à l'aiguille d'une seringue, elle-même en communication avec le chromatographe. L'autre extrémité est reliée à une seringue de 20 ml. Le réacteur se trouve dans un four tubulaire électrique de 150 mm de longueur utile ; la température à l'intérieur du réacteur est mesurée au moyen d'un thermocouple et réglée à $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Le chromatographe à détection galvanique (osmopile : licence A. BERTON-CNRS, fabriqué par SASM) (70) est un chromatographe en phase gazeuse simplifié dont le détecteur est une cellule galvanique (Fig. 44 b).

Une colonne chromatographique travaillant à la température ambiante sépare les différents constituants du produit injecté qui barbotent ensuite dans la cellule galvanique contenant un électrolyte et deux électrodes en platine dont l'une, verticale, trempe dans l'électrolyte et l'autre, horizontale, est à la fois en contact avec les substances à détecter et l'électrolyte, ceci au moyen d'un tissu de verre constamment imbibé d'électrolyte. La différence de potentiel aux bornes des deux électrodes, fonction de la nature et de la concentration des produits, est enregistrée sur un enregistreur galvanométrique. Les produits à identifier sont injectés en amont des colonnes entraînés par un gaz vecteur (de l'air atmosphérique filtré et purifié par passage dans un tube contenant du charbon actif et du chlorure de calcium anhydre), le courant gazeux étant obtenu par aspiration au moyen d'une pompe placée après la cellule galvanique.

Fig. 44 a

- A - Seringue pour balayer le réacteur
- B - Réacteur tubulaire chauffé au four électrique
- C - Entrée de l'osmopile
- D - Colonne chromatographique
- E - Colonne de purification de l'air qui balaie l'osmopile ; remplissage : charbon actif et chlorure de calcium
- F - Détecteur galvanique
- G - Pompe aspirante.

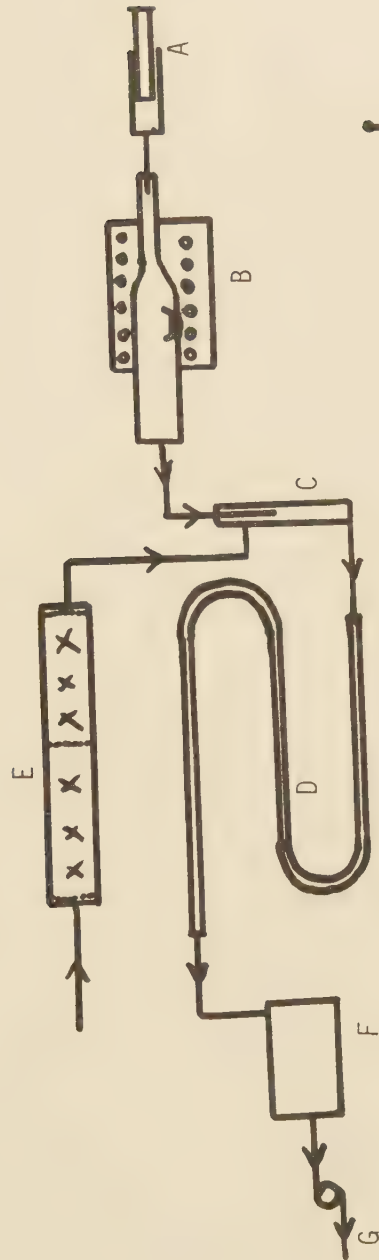


Fig. 44 a

FIG. 44 - SCHEMA DU MONTAGE B

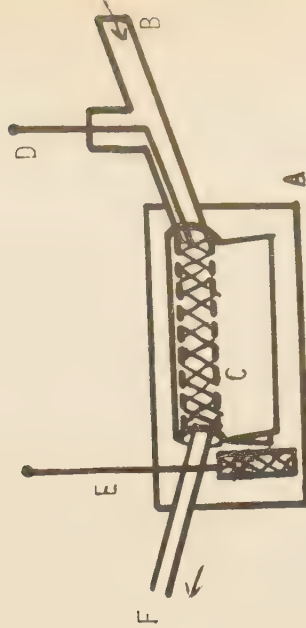


Fig. 44 b

Fig. 44 b

- A - Corps de la cellule galvanique contenant l'électrolyte
- B - Arrivée des gaz à détecter, reliée à la colonne chromatographique
- C - Toile en platine imbibée au moyen d'un manchon en tissu de verre
- D - Sortie électrode reliée à la toile C
- E - 2ème électrode trempant dans l'électrolyte
- F - Sortie des gaz.

Le chromatographe à détection galvanique que nous avons utilisé est du type C, spécifique pour la détection de certaines substances organiques oxydables : alcools, aldéhydes, hydrocarbures non saturés, certains homologues supérieurs du benzène, l'acide formique. Les colonnes sont en pyrex, d'un diamètre intérieur de 6 mm et de longueur variable (300 mm, 900 mm et 1200 mm), garnies de Celite 535 avec, pour phase stationnaire, soit 30 % squalane, soit 20 % de phtalate de dibutyle. L'électrolyte est une solution saturée d'anhydride chromique dans de l'acide nitrique concentré. On travaille à $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Les chromatogrammes obtenus rappellent ceux de la chromatographie en phase gazeuse classique.

Signalons que les osmopiles possèdent une certaine spécificité, qui dépend essentiellement de la nature de l'électrolyte employé ; chaque type d'appareil (donc d'électrolyte) ne peut détecter qu'une famille de substance ou même souvent qu'un seul produit.

A côté des osmopiles C, il ^{en}existe d'autres types, dont un spécifique aux amines, mais qui, malheureusement, ne semble pas encore être tout à fait au point.

Remarquons que, malgré la simplicité de cette technique, la chromatographie à détection galvanique nous a rendu des services très appréciables et des renseignements précieux sur la nature des produits de pyrolyse (voir § 3.2.2.3).

3.2.2.2 Mode opératoire

On opère de la façon suivante : après stabilisation de la température à la valeur voulue, on purge le réacteur (non relié au chromatographe) par le gaz vecteur (air synthétique en bouteille ou azote qualité R) pendant 10-15 mn. L'introduction de l'échantillon se fait alors comme suit :

une feuille d'aluminium en forme de nacelle, contenant 10 mg de polymère est reliée au moyen d'un fil métallique, au bouchon qui communique avec le chromatographe;

dès la mise en place du bouchon, après arrêt du courant gazeux, il y a introduction simultanée de l'échantillon à dégrader au

coeur du réacteur et liaison de ce dernier avec le chromatographe

La pyrolyse est maintenue pendant 2 mn, après quoi, au moyen de la seringue, on injecte 20 cm³ de gaz vecteur qui balaie la totalité du réacteur et du tuyau de communication en silicone (ce volume total est de 15-16 cm³) et les produits de pyrolyse, à l'état gazeux ou sous forme de fumées, sont entraînés dans le chromatographe à détection galvanique.

Pour les essais sous azote, les échantillons sont dégazés sous vide, puis placés dans récipient parcouru par un courant d'azote, avec introduction dans le réacteur.

3.2.2.3 Composition des pyrolysats

Les tableaux X à XIV groupent l'ensemble des résultats obtenus dans l'air avec chacun des polymères, à des températures comprises entre 300°C et 800°C. Les chiffres donnés correspondent à la surface des pics des chromatogrammes, exprimée en mm² ; ces chiffres donnent une idée sur l'évolution relative de chacun des produits en fonction de la température de pyrolyse.

Nous rappelons que le chromatographe utilisé ne détecte que les alcools, les aldéhydes et les hydrocarbures non saturés.

Les principaux produits identifiés sont :

- des hydrocarbures éthyléniques : éthylène, propylène, 1-butène, butadiène
- l'acétylène
- des aldéhydes : formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde
- des alcools : méthanol, éthanol.

L'évolution des différents produits détectés est :

- l'acétylène et les autres hydrocarbures éthyléniques se forment surtout à températures élevées, sauf pour le butadiène dont les teneurs passent par un maximum vers 600-700°C. Signalons également que ces hydrocarbures se forment de préférence dans le cas des polyuréthannes à base de diols à longue chaîne méthylénique.

TABLEAU X : POLYURETHANES A BASE D'ETHYLENE-GLYCOL

Subst. identifiée Température	Ethylène	Acétylène	Propylène	1-Butène	Butadiène	Acétal- déhyde	Formal- déhyde	Méthanol	Acroléine	Ethanol	Isoprop- anol	Croton- aldéhyde
200° C	0	0	0	0	0	ε	0	0	0	0	0	0
300° C	0	0	0	0	0	8	0	0	ε	0	ε	ε
400° C	0	0	ε	ε	0	13	ε	0	25,5	0	ε	ε
500° C	0	0	ε	ε	0	10	ε	0	28	0	ε	ε
600° C	0	0	0,5	ε	0	ε	ε	0	15	0	ε	ε
700° C	0	0	2,8	4,6	0	ε	ε	0	11	0	2,3	ε
800° C	0	0	6	8,7	0	ε	2,5	0	6	0	4	ε

TABLEAU XI : POLYURETHANNES A BASE DE BUTANE-1,4-DIOL

Subst. identifiée Température	Ethylène	Acétylène	Propylène	1-Butène	Butadiène	Acétal- déhyde	Formal- déhyde	Méthanol	Acroléine	Ethanol	Isoprop- anol	Croton- aldéhyde
200° C	0	0	0	0	0	0	0	ε	ε	ε	ε	0
300° C	0	0	0	0	0	ε	1	2,7	3,5	2,2	43	0
400° C	0	0	0	0	1,7	11	4,5	12	-	15,5	-	0
500° C	0	0	4,3	0	5,7	30	8,5	25,5	4,2	9	61	0
600° C	0	0	7	0	8	13	3,5	13	3	ε	23	0
700° C	ε	0	6	0	10	6	6,5	12	3	ε	23	ε
800° C	ε	0	ε	0	6	2	ε	4	3	0	5	ε

TABLEAU XII : POLYURETHANES A BASE D'HEXANE-1,6-DIOL

Subst. identifiée Température	Ethylène	Acétylène	Propylène	1-Butène	Butadiène	Acétaldéhyde	Formaldéhyde	Méthanol	Acroléine	Ethanol	Isopropanol	Crotonaldéhyde
200° C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300° C	0	0	0	0	0	1,5	ε	3,5	ε	0	ε	0
400° C	0	0	ε	0	1,5	12,5	ε	30	ε	0	ε	ε
500° C	0	0	4	0	13,5	22,5	5	25,5	7,3	0	ε	36,5
600° C	0	0	9	0	21,5	21,5	7,5	13,7	10,5	0	3,7	49,5
700° C	0	0	4	0	19	8	5	11,9	1,5	0	15	7,5
800° C	0	0	ε	0	10	2	7	ε	ε	0	19	ε

TABLEAU XIII: POLYURETHANES A BASE D'OCTANE-1,8 DIOL

Subst. identifiées Tempé- rature	Ethylène	Acétylène	Propylène	1-Butène	Butadiène	Acétal- déhyde	Formal- déhyde	Méthanol	Acroléine	Ethanol	Isoprop- anol	Croton- aldéhyde
200° C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300° C	0	0	0	0	0	3,2	2,8	11	1,7	0	0	0
400° C	0	ε	0	1	0	35	4	77	1,7	0	0	ε
500° C	0	2,3	ε	7	0	32	12	77	10	0	1	19
600° C	0	ε	ε	ε	ε	5,3	12	10	5,5	0	1,5	42,5
700° C	0	ε	ε	ε	ε	7	14	14	3,8	0	5,8	27,5
800° C	0	23	ε	ε	ε	ε	8	4	2	0	20	ε

TABLEAU XIV : POLYURETHANNES A BASE DE DECANE-1,10 DIOL

Subst. identifiée Température	Ethylène	Acétylène	Propylène	1-Butène	Butadiène	Acétal- déhyde	Formal- déhyde	Méthanol	Acroléine	Ethanol	Isoprop- anol	Croton- aldéhyde
200° C	0	0	0	0	0	0	0	ε	0	0	0	0
300° C	0	0	0	0	0	5,4	0,3	9,3	1,3	0	0	0
400° C	0	ε	ε	0	ε	23	3,6	35	ε	0	0	7,2
500° C	0	2,3	8	ε	ε	8	8	10,5	3,3	0	0	23,2
600° C	ε	2,3	19	ε	ε	7	15	7,5	6	0	0	30
700° C	5	4	22	ε	0	ε	15	7,5	6	0	0	21
800° C	ε	6	28	ε	0	ε	15	ε	ε	0	0	ε

- Les alcools et les aldéhydes, présents dans presque tous les cas, sont en quantités importantes entre 400 et 700°C.
- Aucune différence n'a été observée entre les pyrolysats dans l'air et ceux dans l'azote. Compte tenu des précautions prises (voir 3.2.2.2) lors des essais sous atmosphère inerte, nous pouvons affirmer que ces produits oxygénés ne sont pas dus à l'oxydation éventuelle des hydrocarbures.

3.2.3 Récapitulation rapide des résultats analytiques

La dégradation thermique des polyuréthanes se fait dès 200-250°C, avec :

- dégagement rapide de gaz carbonique,
- formation d'oxyde de carbone, d'hydrocarbures saturés (méthane) et non saturés (éthylène, butène, butadiène, acétylène) ;
- formation d'alcools (méthanol, éthanol); d'aldéhydes (acétaldéhyde, formaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde) et d'acides carboxyliques (acide formique, acétique),
- formation de substances azotées, ammoniac, gaz cyanhydrique et des traces de cyanogène,
- formation d'amines dérivées du toluylène-2,4-diisocyanate : toluylène-2,4-diamine, toluidines, aniline. Ces amines se trouvent essentiellement dans les goudrons et dans les résidus obtenus à basse température ;
- les goudrons sont constitués essentiellement d'uréthanes et d'amines,
- les résidus semblent avoir une composition assez voisine de celle des goudrons, du moins à basses températures ; au fur et à mesure que la température s'élève, les résidus s'enrichissent en substances aromatiques azotées, difficiles à identifier.

4ème P A R T I E

DISCUSSION DES RESULTATS

4.1 Processus de dégradation des polyuréthannes

L'analyse des pyrolysats de polyuréthannes à base de toluylène-2,4-diisocyanate et de diols aliphatiques saturés montre que les principaux produits formés sont :

- le gaz carbonique et un peu d'oxyde de carbone,
- des amines primaires aromatiques (essentiellement la toluène-2,4-diamine),
- des hydrocarbures non saturés,
- des alcools, des aldéhydes et des acides.

Abstraction faite de la formation d'alcools et de ses dérivés oxydés, il semble donc que les polyuréthannes se dégradent thermiquement, suivant une réaction de décarboxylation, avec formation d'amines et d'hydrocarbures non saturés



Cette réaction correspond à l'un des trois processus de dégradation thermique proposé par différents auteurs (voir § 1.3.4, 1.4.3, et 1.4.4), ces trois processus étant :

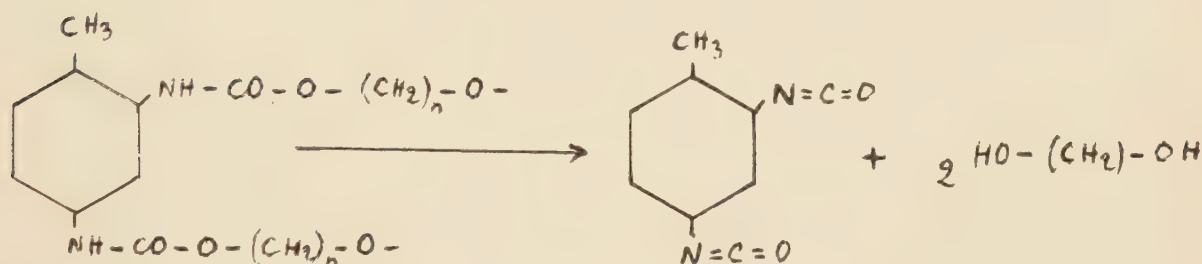
- la dissociation en isocyanate et alcool,
- la décarboxylation avec formation d'amine secondaire,
- la décarboxylation avec formation d'amine primaire et d'hydrocarbure non saturé.

Voyons successivement ces trois types de réaction :

4.1.1 Dissociation en isocyanate et alcool



Dans le cas des polyuréthannes étudiés

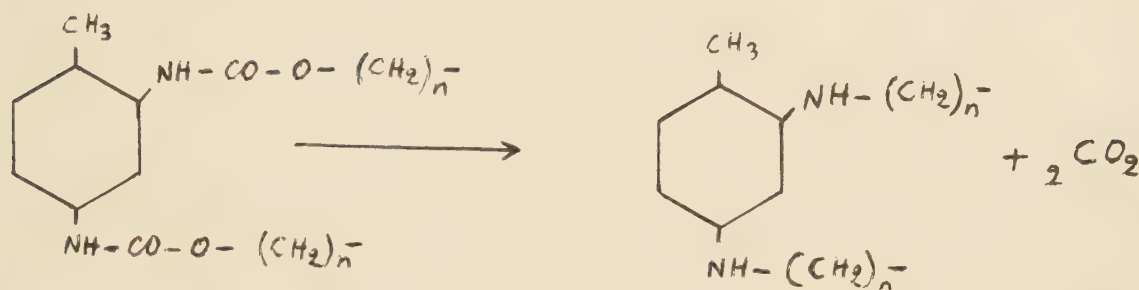


Il faut donc s'attendre à la formation de toluylène-2,4-diisocyanate et de diol aliphatique, autrement dit, les produits de départ. Chacun de ces produits peut, à son tour, donner, sous l'influence de la chaleur, d'autres dérivés : carbodiimides, allophanates, urées (voir § 1.1.2), hydrocarbures, éthers, oxydes cycliques (voir § 1.1.3). Or, à aucun moment, nous n'avons observé la présence d'isocyanates, de diols ou de leurs dérivés, dans les produits de dégradation. Certes, nous avons détecté des hydrocarbures non saturés, des alcools et autres dérivés oxygénés, mais ces derniers se forment également, comme nous le verrons plus loin (§ 4.1.3) dans le troisième processus. Signalons que les isocyanates possèdent une bande d'absorption IR très intense vers 2270 cm^{-1} et passent difficilement inaperçus. Il est donc vraisemblable d'affirmer qu'il n'y a pas de dissociation des polyuréthannes étudiés, lorsque ces derniers sont soumis à la dégradation thermique, oxydante ou non.

4.1.2 Décarboxylation avec formation d'amine secondaire



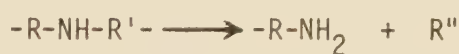
Dans le cas des polyuréthannes étudiés :



Aucune amine secondaire n'a été identifiée dans les pyrolysats.

Ce processus de décomposition n'est donc pas à retenir.

Cependant, il n'est pas impossible qu'il se forme intermédiairement des amines secondaires, qui, à leur tour et dans les conditions opératoires, se dégradent en amine primaire et hydrocarbure éthylénique.

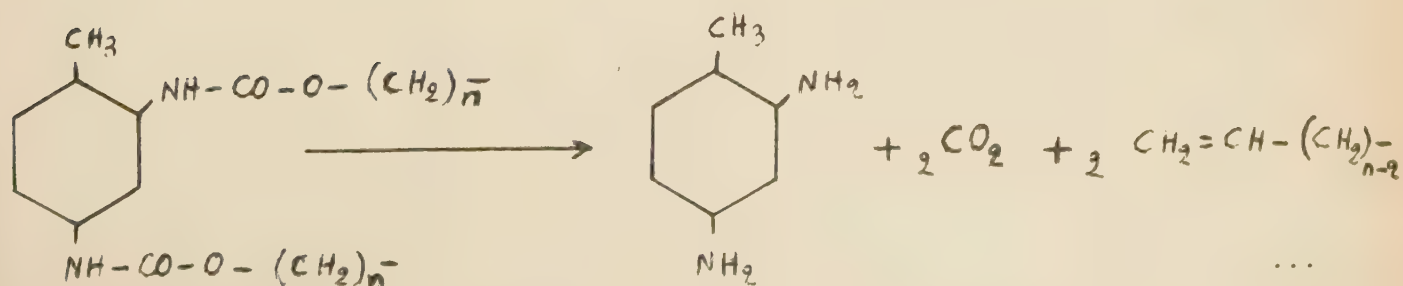


Un processus voisin en deux étapes a déjà été envisagé par DYER et WRIGHT (10) ; cette question sera discutée plus loin (§4.2).

4.1.3 Décarboxylation avec formation d'amine primaire et d'hydrocarbure éthylénique



Dans le cas des polyuréthannes étudiés :



Autrement, il doit se former de la toluylène-2,4-diamine, et un hydrocarbure diéthylénique, à côté du gaz carbonique

pour $n = 2$ (éthylène-glycol)

l'hydrocarbure, c'est l'acétylène $\text{CH}\equiv\text{CH}$

pour $n = 4$ (butane-1,4-diol)

l'hydrocarbure, c'est le butadiène 1,3 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

pour $n = 6$ (hexane-1,6-diol)

l'hydrocarbure, c'est l'hexa-1,5-diène

pour $n = 8$ (octane-1,8-diol)

l'hydrocarbure, c'est l'octa-1,7-diène

pour $n = 10$ (décane-1,10-diol)

l'hydrocarbure, c'est le déca-1,9-diène.

En effet, lors de la dégradation des polyuréthannes, on observe :

- un dégagement important et rapide de gaz carbonique entre 200 et 300°C, ceci dans l'air aussi bien que dans l'azote ; la quantité de gaz carbonique dégagé diminue avec le nombre de groupes uréthan- nes par molécule.
- parmi les amines primaires, il se forme essentiellement, et dans tous les cas, de toluylène-2,4-diamine. Les autres amines (toluidines, aniline) ainsi que le gaz ammoniac et le gaz cyanhydrique proviennent très certainement, comme nous le verrons dans le § 4.1.4, de la dé- composition partielle de toluylène-2,4-diamine.
- le cas des hydrocarbures non saturés semble moins évident, mais, compte tenu de leur réactivité et de leur faible stabilité thermique, il faut s'attendre à de nombreuses réactions secondaires, qui seront détaillées dans le § 4.1.4. Cependant, les observations suivantes plaident en faveur de ce processus.

Dans le cas des polyuréthannes à base d'éthylène-glycol ($n = 2$), on ne détecte pas d'acétylène; par contre, on constate la présence d'acétaldéhyde, de propylène, d'acroléine, tous les trois susceptibles de se former à partir d'acétylène.

Pour les polyuréthannes à base de butane-1,4-diol ($n=4$), la présence de butadiène-1,3, confirme le schéma retenu.

Pour les polyuréthannes à base de diols supérieurs ($n = 6$ à 10), les hydrocarbures diéniques normalement formés subissent certaines réactions de crackage pour conduire aux termes inférieurs (éthylène, acétylène, propylène, butènes, butadiène) et à leurs dérivés oxygénés (acétaldéhyde, crotonaldéhyde, etc.).

Le processus de décarboxylation avec formation de l'amine correspondant à l'isocyanate et de l'hydrocarbure diéthylénique dérivé du diol, semble donc être en parfait accord avec les résultats analytiques. Ce même schéma explique également les différents phénomènes observés lors des essais thermodynamiques (ATG et ATD).

En ce qui concerne les thermogrammes, la première perte de poids importante, située entre 200 et 300°C et représentant 50 à 60% du poids initial, correspond au départ du gaz carbonique et des hydrocarbures formés. La deuxième perte de poids, plus lente et qui se fait vers 300 et 350°C , correspond très certainement au départ partiel de toluylène-2,4-diamine (dont le point d'ébullition est de 280°C), une autre partie de cette amine se décomposant pour conduire à des structures polyhétérocycliques et aromatiques.

Les ordres de réaction qui se situent aux environs de 1 , sont en accord avec le schéma proposé : la réaction est monomoléculaire et relativement simple, surtout pour les premiers termes ; les réactions secondaires (crackage), plus importantes dans le cas des polyuréthannes à base de diols supérieurs, conduisent à des ordres de réactions supérieurs à 1 . Enfin, la différence entre ordres de réactions dans l'air et dans l'azote s'explique par l'importance des réactions secondaires dans l'air (oxydation).

4.1.4 Les réactions secondaires

A la réaction de dégradation thermique qui se fait suivant le processus de décarboxylation relativement simple, vient se greffer un certain nombre de réactions secondaires, dues essentiellement à la réactivité et à la faible stabilité thermique des produits de pyrolyse.

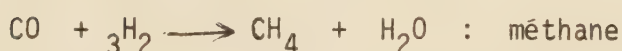
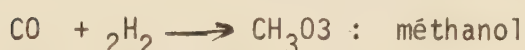
Avant de passer rapidement en revue les différentes réactions susceptibles de se faire dans nos conditions opératoires, rappelons la présence d'eau dans les pyrolysats ; l'origine de cette eau est très diverse, comme nous le verrons tout au long des réactions secondaires proposées. Certains auteurs (54) signalent également la présence d'hydrogène moléculaire ; nous ne l'avons pas détecté, très certainement à cause de nos méthodes analytiques qui ne sont pas sensibles à ce gaz, mais sa présence s'explique par les réactions secondaires.

4.1.4.1 Les réactions des oxydes de carbone

Ce sont, pour le gaz carbonique :



pour l'oxyde de carbone :



4.1.4.2 Les réactions des hydrocarbures

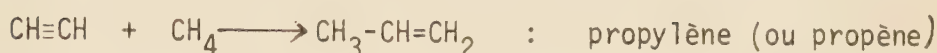
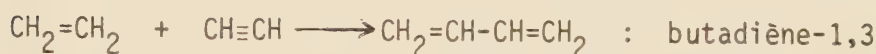
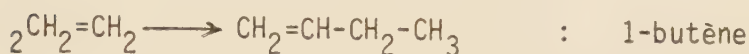
D'après la littérature (71), la décomposition pyrolytique des hydrocarbures non saturés se fait dès 350-400°C, avec formation de nombreux produits, dont : l'hydrogène, le méthane, le benzène, etc.

En présence d'oxygène, il se forme en plus de l'oxyde de carbone, de l'eau, du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, etc.

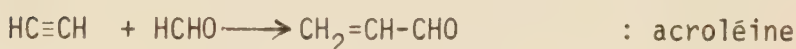
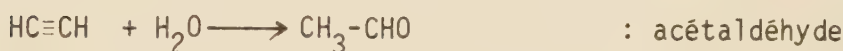
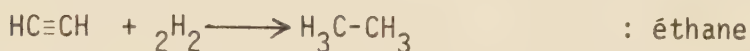
La plupart des réactions de crackage thermique produisent des hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques légers, ainsi que de l'hydrogène.

...

Les réactions suivantes intéressent les hydrocarbures identifiés dans les pyrolysats :

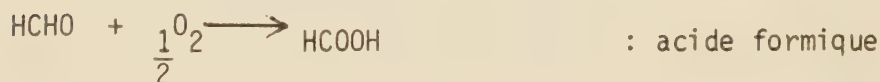
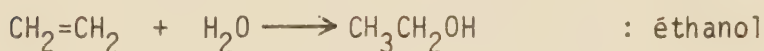
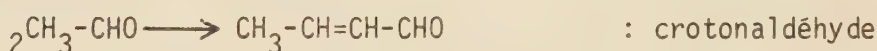


4.1.4.3 Les réactions d'addition de l'acétylène



Ces réactions expliquent les faibles quantités d'acétylène présentes dans les pyrolysats.

4.1.4.4 Les autres réactions



4.1.4.5 La décomposition thermique de la toluyène-2,4-diamine

D'après la littérature (72), les amines aromatiques pyrolysées conduisent à la formation d'amines aromatiques plus simples (aniline), de méthane, d'hydrogène et d'ammoniac.

Nous avons réalisé au laboratoire la dégradation thermique, sous air et sous azote, à 800°C, de toluyène-2,4-diamine.

...

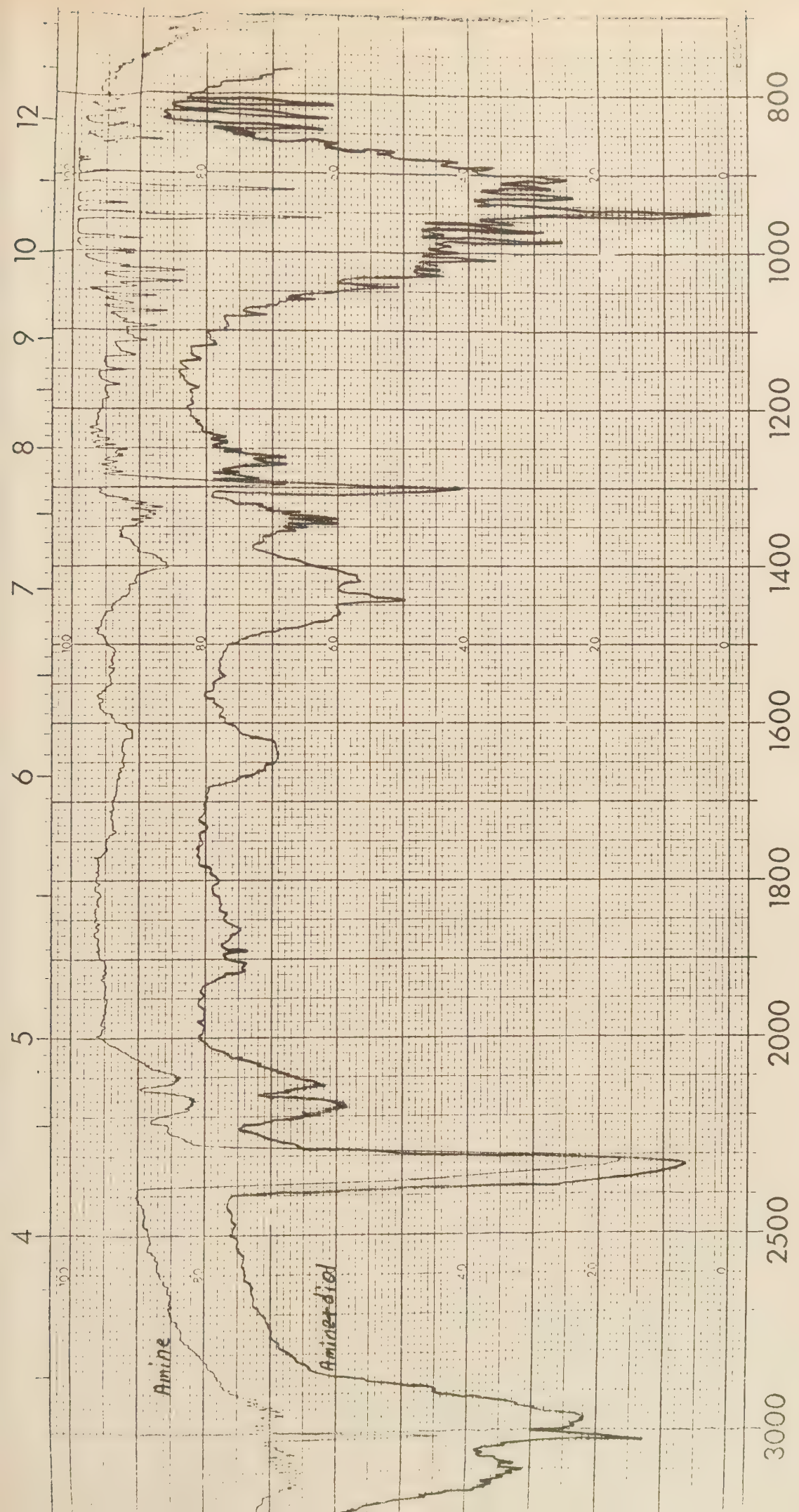


FIG. 45 SPECTRES IR des PYROLYSATS GAZEUX obtenus à 800°C dans l'air

Toluène-2,4,- Diamine

Toluène-2,4,- Diamine + Decane-1,10- Diol

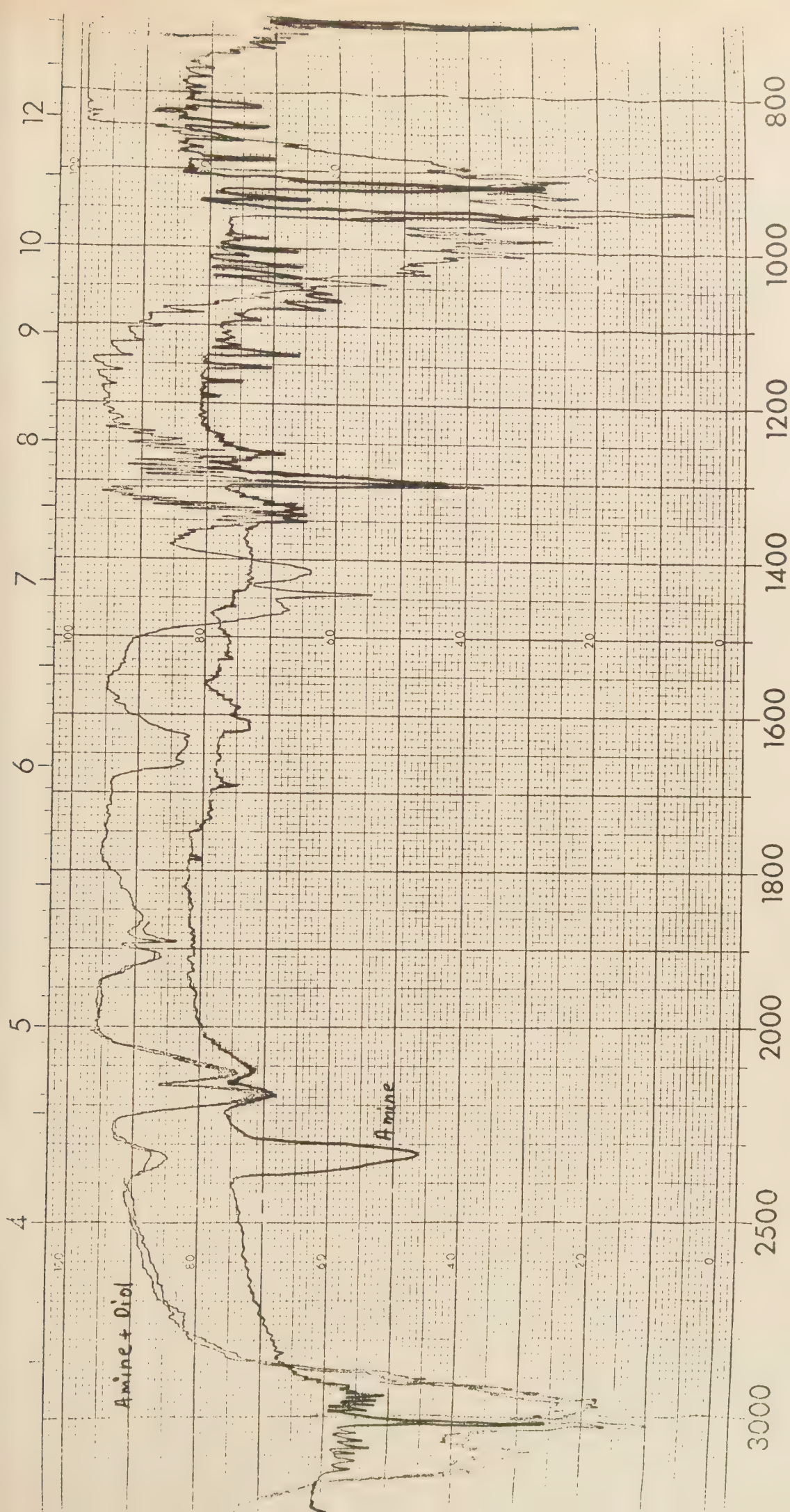


FIG. 46 SPECTRES IR des PYROLYSATS GAZEUX obtenus à 800°C dans l'azote

Toluène - 2,4,- Diamine

Toluène - 2,4,- Diamine + Decane - 1,10,- Diol

Les spectres d'absorption IR de la phase gazeuse se trouvent sur les Fig. 45 et 46.

On constate la présence dans les gaz de pyrolyse, de méthane, d'ammoniac et de gaz cyanhydrique, à côté du gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Les seules différences constatées entre les pyrolyses dans l'air et celles dans l'azote, sont qu'en atmosphère oxydante, il y a plus de gaz carbonique et d'oxyde de carbone et moins d'ammoniac et de gaz cyanhydrique.

Sur les mêmes figures, on a tracé les spectres, obtenus dans les mêmes conditions, des pyrolysats de mélanges à quantités égales de toluylène-2,4-diamine et du décane-1,10-diol.

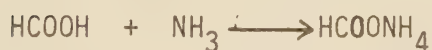
On constate en plus la présence d'éthylène et des dérivés carbonylés (formaldéhyde), absents dans le premier cas, ainsi qu'une augmentation des quantités de méthane et de gaz cyanhydrique.

Il s'ensuit que la totalité de gaz ammoniac et une partie importante du méthane et du gaz cyanhydrique provient de la dégradation de la toluylène-2,4-diamine, alors que l'éthylène dérive de la chaîne carbonée du diol.

4.1.4.6 La formation de gaz cyanhydrique

La présence du gaz cyanhydrique s'explique aisément par les réactions successives :

l'acide formique réagit avec l'ammoniac pour former du formiate d'ammonium



ce dernier subit une déshydratation thermique pour conduire successivement à la formamide



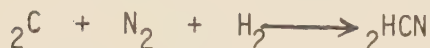
puis au gaz cyanhydrique



...

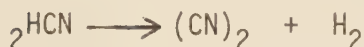
L'acide formique peut provenir, soit de la dégradation de la toluyène-2,4-diamine, soit encore de celle de l'hydrocarbure dérivé du diol.

Les deux réactions suivantes :



peuvent être éventuellement envisagées, mais leur probabilité reste faible.

Le cyanogène $(\text{CN})_2$, présent dans certains pyrolysats provient de la pyrolyse du gaz cyanhydrique :



ou encore



4.1.5 La pyrolyse des polyuréthanes

La décarboxylation avec formation de toluyène-2,4-diamine et d'hydrocarbures diéthyléniques est donc bien le seul processus qui régit la dégradation thermique des polyuréthanes à base de toluyène-2,4-diisocyanate et de diols aliphatiques saturés, à l'exclusion de toute réaction, autre que celles appelées secondaires, et qui se font à partir des trois substances initialement formées.

Essayons de décrire qualitativement, compte tenu des observations expérimentales et du schéma de dégradation proposé, le phénomène de pyrolyse des polyuréthanes.

Le polymère porté à température élevée se décompose rapidement ; un dégagement intense de gaz carbonique, suivi d'hydrocarbures plus ou moins volatils boursoufflent la masse et la pulvérisent en particules très fines formant des fumées.

Une partie des amines se volatilisent après départ du gaz carbonique et des hydrocarbures ; les vapeurs d'amines, denses et partiellement décomposées, se mélangent aux particules fines de polymère et se retrouvent dans les fumées. L'autre fraction des amines subit une pyrolyse poussée, se carbonise partiellement et conduit à un résidu de structure mal définie. La plupart des réactions secondaires se font dans la phase gazeuse et les fumées ; les fines particules de polyuréthanes se décomposent à leur tour si elles se trouvent à une température suffisamment élevée. Les gaz et les fumées dégagés peuvent s'enflammer.

A remarquer que, quelle que soit la nature de l'atmosphère entourant le polymère, le processus de dégradation reste le même. La décomposition et la formation de certaines substances oxygénées (alcools, aldéhydes) peut se faire même en absence d'oxygène.

D'ailleurs, il semble que les quantités de gaz carbonique formé sont telles que la plupart des autres substances gazeuses, ainsi que les fumées se trouvent entraînées par du gaz carbonique peu réactif et qui empêche l'oxydation éventuelle de certaines substances, d'où la similitude de la composition des pyrolysats dans l'air et dans l'azote.

4.2 Mécanisme de la réaction de dégradation thermique

Le processus de dégradation thermique des polyuréthanes étudiés étant admis, essayons de proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction de décarboxylation.

Avant de passer en revue les différentes possibilités, rappelons les points suivants :

- le processus de la dégradation semble être le même, quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée du diol ;

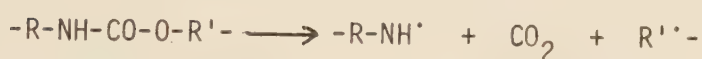
...

- la température-seuil de dégradation croît linéairement avec le nombre de carbone du diol ;
- l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour rompre la liaison uréthane et libérer la molécule de gaz carbonique, augmente considérablement en passant de $n = 2$ à $n = 4$, puis cette croissance se ralentit et les énergies d'activation restent stationnaires à partir de $n = 6$;
- la réaction de décarboxylation a un ordre voisin à l'unité.

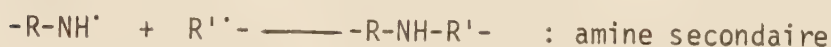
Un certain nombre d'auteurs suggèrent différents mécanismes pour expliquer le processus de décarboxylation.

4.2.1 Mécanisme homolytique

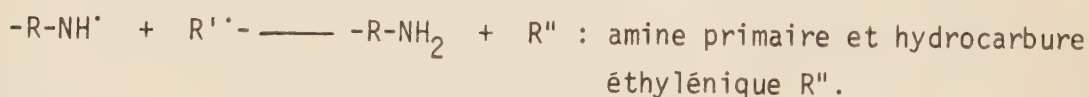
ORLOV et TARAKANOV (34, 41, 45) supposent un mécanisme radicalaire suivant le schéma :



puis :



ou :



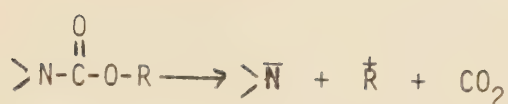
Ce mécanisme homolytique est favorisé par le noyau aromatique fixé sur l'azote qui affaiblit la liaison N-C.

Le mécanisme est cependant en contradiction avec certains résultats expérimentaux. En effet, compte tenu de l'effet donneur d'électrons des méthylènes, effet qui affaiblit la liaison N-C, donc favorise la décarboxylation, il faut s'attendre à une diminution des énergies d'activation par allongement de la chaîne carbonée du diol.

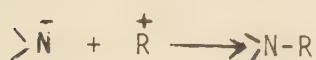
Or, ce n'est pas le cas.

4.2.2 Mécanisme hétérolytique

FLETCHER et autres (12) proposent un mécanisme hétérolytique avec formations d'ions dans le cas de polyuréthannes complexes à azote disubstitués :



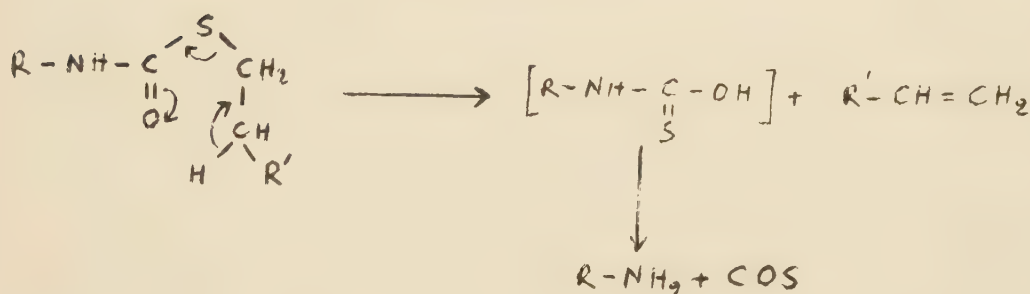
puis



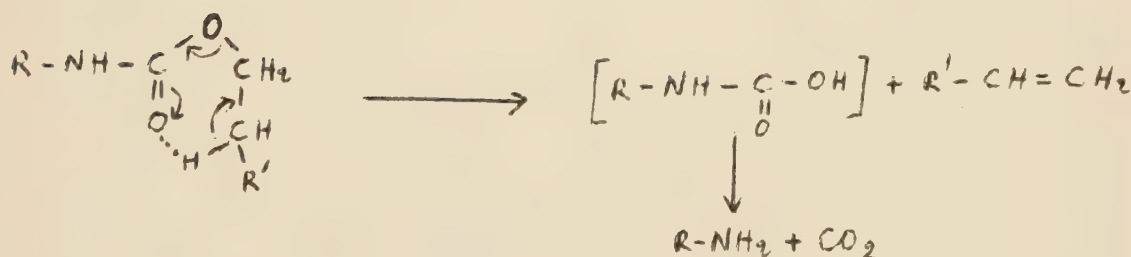
Ce schéma conduit essentiellement à une amine secondaire et n'explique pas la présence des amines primaires.

4.2.3 Mécanisme cyclique

DYER et ses collaborateurs (10) proposent le mécanisme cyclique suivant, pour expliquer la dégradation des uréthannes monomères (11) et des polythiolcarbammates (36)



ou

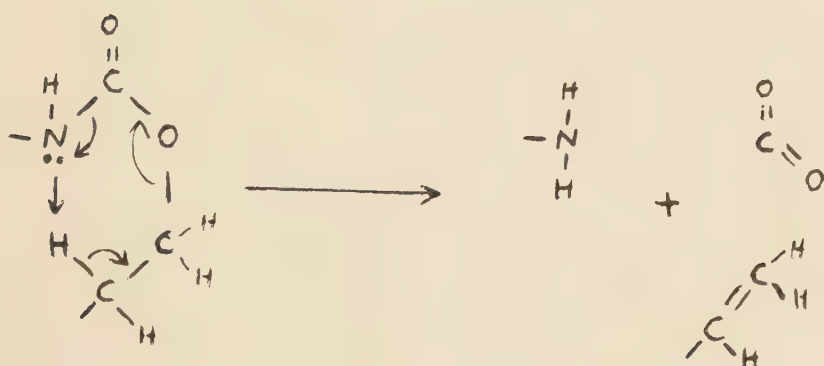


4.2.4 Mécanisme proposé par l'auteur

Le mécanisme que nous proposons et qui, à notre avis, est le plus conforme aux résultats expérimentaux obtenus, est un mécanisme moléculaire par transfert électronique continu et circulaire, assez voisin de celui proposé par DYER et ses collaborateurs (voir § 4.2.3).

...

Nous pensons à la formation intermédiaire d'un complexe cyclique :



Un certain nombre de critères plaident en faveur de ce mécanisme :

- les réactions de dégradation sont du 1er ordre ;
- la dégradation se fait en l'absence de solvants polaires ;
- absence de transpositions intramoléculaires lors de la dégradation ;
- la différence d'énergie d'activation observée entre les polyuréthanes à base d'éthylène-glycol et ceux à base de diols supérieurs.

En effet, pour $n = 2$, le complexe cyclique comporte six atomes (3 C, 1 N, 1 O et 1 H), configuration relativement facile à se former. Pour $n = 4$ et plus, nous avons des cycles à 8, 10, 12 et 14 atomes qui nécessitent des énergies d'activation plus importantes.

- Un dernier argument en faveur du mécanisme cyclique proposé est qu'en allongeant la chaîne carbonée du diol, on rend la formation de complexe cyclique impossible et la décarboxylation avec formation d'amine primaire et d'hydrocarbure diéthylénique ne se fait plus. Ceci a été illustré par un exemple expérimental. Nous avons synthétisé dans les mêmes conditions que nos polyuréthanes classiques, un polyuréthane à base de toluylène-2,4 diisocyanate et un polypropylène-glycol de poids moléculaire 400. La dégradation thermique de ce polymère libère essentiellement des isocyanates et très peu d'amines aromatiques.

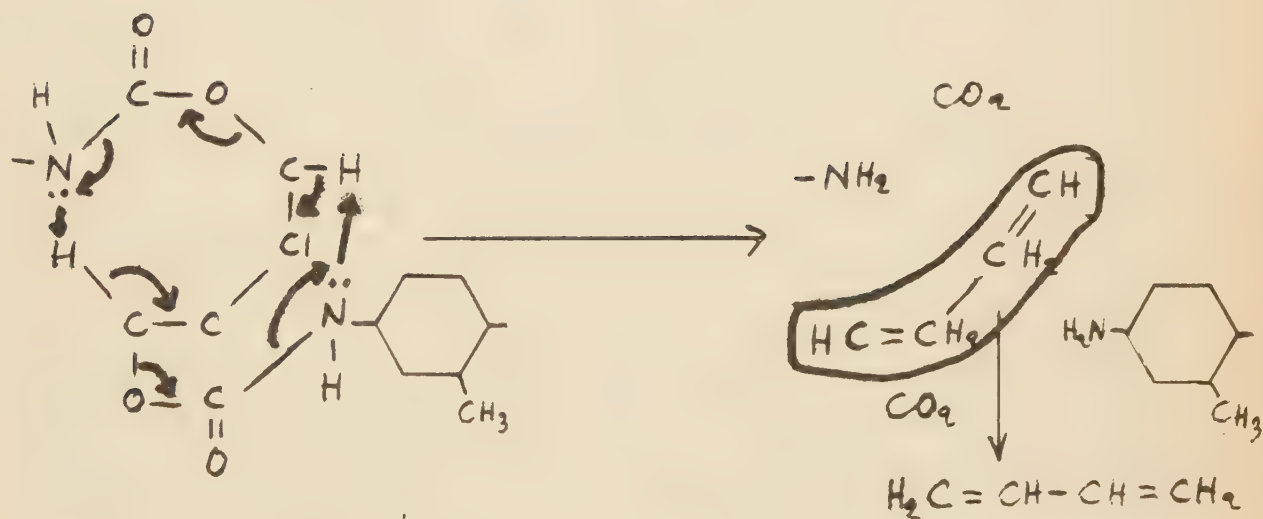
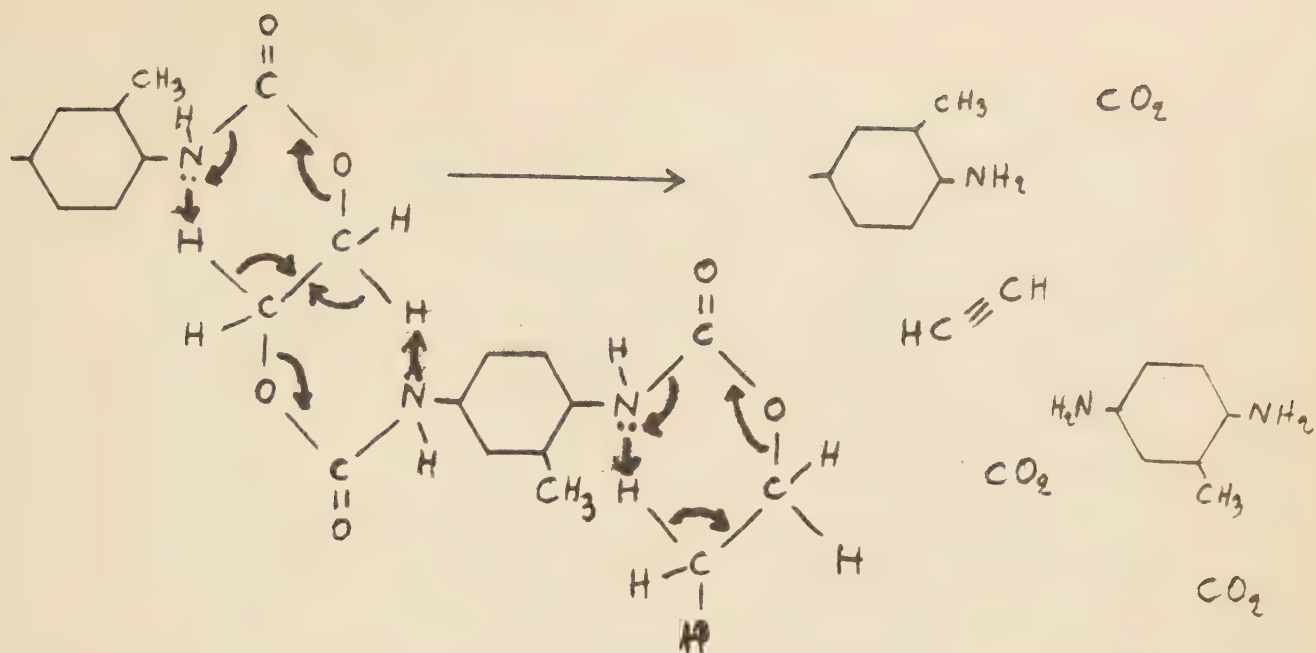
Le mécanisme cyclique proposé par DYER et ses collaborateurs (voir § 4.2.3) semble moins satisfaisant, ceci pour deux raisons majeurs :

- la formation intermédiaire d'un amino-acide instable suppose que l'hydrocarbure éthylénique se dégage en premier, donc bien avant le gaz carbonique ; ceci est en contradiction avec nos résultats expérimentaux, car le gaz carbonique se dégage dès le début de la décomposition ;
- nous ne voyons pas, a priori, une explication valable pour l'absence de participation du groupe -NH- dans le complexe cyclique.

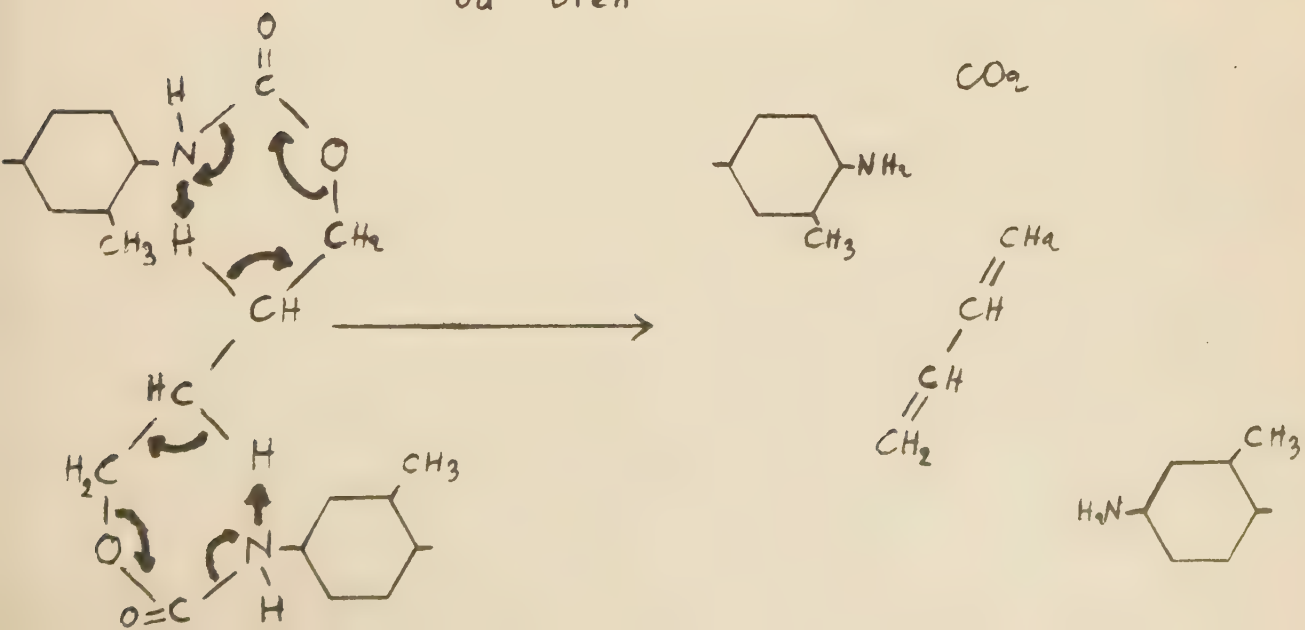
4.2.5 Conclusions

La dégradation thermique des polyuréthannes à base de toluylène-2,4-diisocyanate et de diols aliphatiques saturés se fait suivant une réaction de décarboxylation, avec formation de toluylène-2,4-diamine et d'un hydrocarbure diéthylénique dérivé du diol. Des réactions secondaires dues à la décomposition thermique des produits formés et des réactions de crackage viennent se greffer sur la réaction de dégradation principale et conduisent à la formation d'alcools, d'aldéhydes, d'ammoniac et de gaz cyanhydrique. En milieu oxydant (air), l'oxygène n'intervient que dans la mesure où certaines substances s'oxydent.

La réaction de décarboxylation s'explique, à notre avis, par un mécanisme de transfert électronique circulaire, avec formation intermédiaire d'un complexe cyclique. Ce mécanisme est en parfait accord avec toutes les observations expérimentales faites tout au long de cette étude et les explique toutes.



ou bien



4.3 Conclusions générales : applications pratiques

En guise de conclusion générale à cette étude expérimentale complétée par une discussion quelque peu théorique, nous pensons à la nécessité d'exposer brièvement les conséquences pratiques et applicatives qui en résultent ;

- Les polyuréthannes portés vers 200-250° C sont susceptibles de se décomposer pour former différents produits, dont certains sont particulièrement toxiques et d'autres inflammables.
- Portés brusquement à des températures élevées (cas des incendies), les polyuréthannes se décomposent rapidement et donnent des gaz toxiques et des fumées constituées essentiellement de petites particules (poussières) de polyuréthane, ce mélange gaz + fumées étant susceptible de donner avec l'air des mélanges explosifs.
- Même en absence d'oxygène, les polyuréthannes se décomposent. En cas d'incendie dans une pièce fermée, il se peut que le feu s'éteigne par suite d'un manque d'oxygène, mais la décomposition pyrolytique peut encore se faire, si la température des matériaux est suffisante.
- Une partie des gaz et des fumées dégagés est combustible et peut entretenir l'incendie ; le feu favorise l'échauffement du matériaux, donc sa dégradation et le dégagement de substances inflammables. C'est donc un processus en chaîne qui se déclenche en cas d'incendie.
- Un certain nombre de produits toxiques apparaissent lors de la dégradation. Il s'agit essentiellement de l'oxyde de carbone et du gaz cyanhydrique, tous les deux présents en quantités importantes, souvent très supérieures aux valeurs limites de concentration admises par les hygiénistes. D'une façon générale, leur formation est due à des réactions secondaires. C'est notamment le cas du gaz cyanhydrique qui se forme indirectement : l'ammoniac provenant de la pyrolyse des amines, réagit avec l'acide formique pour donner du formiate d'ammonium qui, porté à température élevée, libère de l'acide cyanhydrique. Il semble que la formation de gaz cyanhydrique ne soit pas spécifique aux polyuréthannes, la plupart des polymères

azotés (ou même ceux comme les époxydes dont les catalyseurs sont des amines aromatiques) étant susceptible de conduire, lorsqu'ils sont portés à des températures élevées, à la formation de ce gaz très toxique.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J.H. SAUNDERS & K.C. FRISCH
"Polyurethanes Chemistry and Technology"
Part I - Chemistry Interscience, 1962, 63-128

- 2 - KIRK-OTHMER
"Encyclopedia of Chemical Technology, 2ème édition 1970, 21, 56-106

- 3 - V. GRIGNARD
"Traité de Chimie Organique", tome XIV - Masson, 20-36 et 181-191

- 4 - PETERSEN
Ann., 1949, 562, 205

- 5 - BEILSTEIN
Handbuch der Organischen Chemie - Tome III
| 1° supp. pp. 22-23
| 2° supp. pp. 19-23
| 3° supp. pp. 41-45

- 6 - STOLLE
Ber., 1908, 41, 1125

- 7 - V. GRIGNARD
"Traité de Chimie Organique", Tome VI - Masson, 1948, 38-75

- 8 - M. METAYER
Bull. Soc. Chim., 1951, 802-805

- 9 - E. DYER & E. NEWBORN
J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 5495

- 10 - E. DYER & G. WRIGHT
J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 2138

- 11 - E. DYER & R. READ
J. Am. Chem. Soc., 1961, 26, 4388

- 12 - M.A. FLETCHER, M.W. LAKIN & S.G.P. PLANT
J. Chem. Soc., 1953, 3898

- 13 - T. MUKAIYAMA & Y. HOSHINO
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 1946

- 14 - T. MUKAIYAMA & M. IWANAMI
J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 73

- 15 - N. BORTNICK, L.S. LUSKIN, M.D. HURWITZ & A.W. RYTINA
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 4358

- 16 - L. REICH & LEVI
Macro. Reviews, 1 - Interscience, 1967, 173-203

- 17 - M. HARMELIN
La Thermo-Analyse - PUF, 1968, 44-55 et 65-73

- 18 - R. AUDEBERT & C. AUBINEAU
J. Chim. Phys., 1970, 67, 617

- 19 - E. FONTAINE
Plastiques Modernes et Elastomères, octobre 1970, 170

- 20 - P.E. SLADE & L.T. JENKINS
J. Pol. Sc. **C**, 1964, 6, 27

- 21 - S.L. REEGEN & K.C. FRISCH
J. Pol. Sc. **C**, 1967, 16, 2733

- 22 - C.H. SMITH
J. Appl. Pol. Sc., 1965, 9, 8851

- 23 - MALICHENKO, SHELUD'KO & KERCHA
Vysokomol Soedin, 1967, 9, 2217

- 24 - H.C. BEACHELL - C.P. NGOC-SON
J. Appl. Pol. Sc., 1963, 7, 2217

- 25 - H.C. BEACHELL & C.P. NGOC-SON
J. Appl. Pol. Sc., 1964, 8, 1089

- 26 - E. HAGEN
Plaste und Kautschuk, 1967, 6, 391

- 27 - E. HAGEN
Plaste und Kautschuk, 1968, 10, 711

- 28 - T. TAKEUCHI, S. TSUGE & T. OKUMOTO
J. of Gas Chrom., 1968, 6, 542

- 29 - B. BOTT, J.G. FIRTH & T.A. JONES
Brit. Polym. J., 1969, 1, 203

- 30 - J.K. BACKUS, W.C. DARR, P.G. GEMEINHARDT & J.H. SAUNDERS
J. Cell. Plas., 1965, 1, 178

- 31 - J.H. SAUNDERS & J.K. BACKUS
Rubber Chem. & Tech., 1966, 39, 461

- 32 - J.K. BACKUS, D.L. BERNARD, W.C. DARR et J.H. SAUNDERS
P. Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem., 1967, 27, 654

- 33 - J.K. BACKUS, D.L. BERNARD, W.C. DARR & J.H. SAUNDERS
J. Appl. Pol. Sc., 1968, 12, 1053

- 34 - V.A. ORLOV & O.G. TARAKANOV
Plast. Massy, 1965, 5, 12

- 35 - O.G. TARAKANOV & V.A. ORLOV
Plast. Massy, 1966, 10, 37

- 36 - E. DYER & D.W. OSBORNE
J. Pol. Sc., 1960, 47, 349

- 37 - N.S. RAPP & J.D. INGHAM
J. Pol. Sc. A, 1964, 2, 689
- 38 - J.D. INGHAM, N.S. RAPP & J. HARDY
Pol. Let., 1964, 2, 675
- 39 - J.D. INGHAM & N.S. RAPP
J. Pol. Sc. A, 1964, 2, 4941
- 40 - J.D. INGHAM & N.S. RAPP
Pol. Engin. & Science, 1966, 1, 36
- 41 - V.A. ORLOV & O.G. TARAKANOV
Vysokomol Soedin, 1964, 6, 1157
- 42 - V.A. ORLOV & O.G. TARAKANOV
Plast. Massy, 1965, 6, 11
- 43 - V.A. ORLOV & O.G. TARAKANOV
Plast. Massy, 1966, 11, 46
- 44 - V.A. ORLOV & O.G. TARAKANOV
Plast. Massy, 1967, 6, 42
- 45 - V.A. ORLOV, O.G. TARAKANOV & V. KBELJAKOV
J. Pol. Sc. C, 1968, 23, 117
- 46 - O.G. TARAKANOV & P.N. KONDRATEVA
Vysokomol Soedin, 1971, 13, 565
- 47 - E. DYER & R.J. HAMMOND
J. Pol. Sc. A, 1964, 2, 1
- 48 - MILLER
J. Appl. Pol. Sc., 1971, 15, 39
- 49 - L.P. RUMAO & K.C. FRISCH
J. Pol. Sc. A-1, 1972, 10, 1499

- 50 - A. SINGH & L. WEISSBEIN
J. Pol. Sc. A-1, 1966, 4, 2551
- 51 - J.N. TILLEY, H.G. NADEAU, H.E. REYMORE, P.H. WASZECIAK & A.A.R. SAYIGH
J. Cell. Plast., 1968, 1, 22
- 52 - J.N. TILLEY, H.G. NADEAU, H.E. REYMORE, P.H. WASZECIAK & A.A.R. SAYIGH
J. Cell. Plast., 1968, 2, 56
- 53 - PARRISH & FRUITT
J. Cell. Plast., 1969, 11/12, 348
- 54 - M. CHAIGNEAU & G. LEMOAN
Ann. Pharm. Franç., 1972, 30, 409
- 55 - EULENBURG
Brandschutz (RFA), 1968, 22, 57 (Traduction INRS I 21-A-69)
- 56 - RAYNAUD, AUDOUIN & VOURY
Rev. des Corps de Santé des Armées, 1967, 8, 373
- 57 - W.D. WOOLLEY
Br. Polym. J., 1972, 4, 27
- 58 - D.H. NAPIER & T.W. WONG
Br. Polym. J., 1972, 4, 45
- 59 - S.L. KWOLEK & P.W. MORGAN
J. Pol. Sc. A, 1964, 2, 2693
- 60 - CHERNJAVSKAJA, KORNEV & SARZHEVSKAJA
Sintez. Fij. Khim. Polim., 1970, 7, 71
- 61 - S. OKAZI
J. Pol. Sc. Pol. Letters, 1967, 5, 1053
- 62 - J. MOACANIN
J. Appl. Pol. Sc., 1959, 1, 272

...

- 63 - D.L. LYMAN
J. Pol. Sc, 1960, 45, 49
- 64 - K. SAOTOME & H. KOMOTO
J. Pol. Sc. A-1, 1967, 5, 119
- 65 - H.C. BEACHELL & J.C. PETERSON BUCK
J. Pol. Sc. A-1, 1969, 7, 1873
- 66 - H.C. BEACHELL & J.C. PETERSON
J. Pol. Sc. A-1, 1969, 7, 2021
- 67 - KATZ, |TECHNION-HAIFA (ISRAEL)|
Conversation orale lors des Journées JEPO I à MITTELWIHR (octobre 1972)
- 68 - G. CHAMPETIER & L. MONNERIE
"Introduction à la Chimie Macromoléculaire" - Ed. Masson, 1969, 540
- 69 - "Valeurs limites de concentration des substances toxiques dans l'air"
Note n° 829-70-73
Cahiers de Notes Documentaires INRS-PARIS
- 70 - A. BERTON
Chimie Analytique, 1965, 47, 502
- 71 - V. GRIGNARD
Traité de Chimie Organique - Tome III, 90 - Ed. Masson, 1948
- 72 - V. GRIGNARD
Traité de Chimie Organique - Tome XII, 51 - Ed. Masson, 1950.

NOM DE L'ETUDIANT :

MARGOSSIAN Nichean

NATURE DE LA THESE :

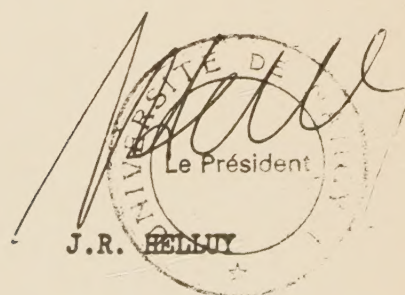
DOCTEUR INGENIEUR

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 12 Septembre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

The image shows a handwritten signature in dark ink, which appears to be 'J.R. Belluy', written over a circular official stamp. The stamp contains the text 'UNIVERSITE DE NANCY I' around the top edge and 'Le Président' in the center. Below the signature, the name 'J.R. BELLUY' is printed in a bold, sans-serif font.

J.R. BELLUY



